



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Nowe szkła do zastosowań luminescencyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni oraz konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne

Author: Łukasz Grobelny

Citation style: Grobelny Łukasz. (2012). Nowe szkła do zastosowań luminescencyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni oraz konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet śląski w Katowicach

Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii,

Instytut Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

Łukasz Grobelny

**Nowe szkła do zastosowań luminescencyjnych
w zakresie bliskiej podczerwieni oraz
konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne**

Promotor:

Prof. UŚ. dr hab. Wojciech Pisarski

Katowice 2012

BIBLIOTEKA

DrBG 33.25

Składam podziękowania

Panu Prof. dr hab. Witoldowi Rybie-Romanowskiemu

oraz Panu dr Radosławowi Lisieckiemu

z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych

Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

za wszelką pomoc oraz możliwość wykonania pomiarów

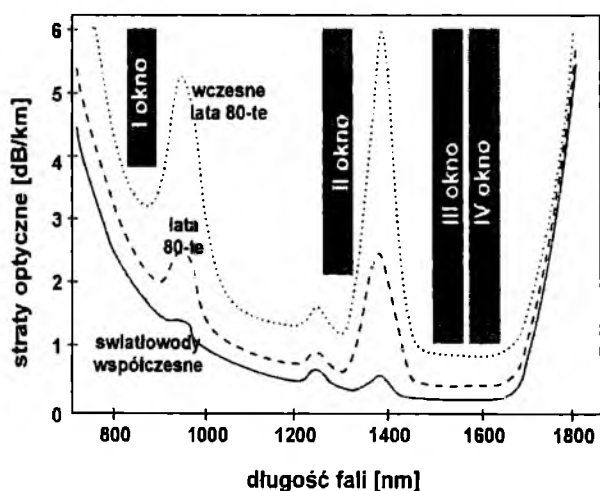
SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	4
2. Przegląd literaturowy	7
2.1. Szkła nieorganiczne domieszkowane pojedynczo jonami Er^{3+}	8
2.2. Szkła nieorganiczne domieszkowane podwójnie jonami Er^{3+} - Yb^{3+}	25
2.3. Szkła nieorganiczne domieszkowane potrójnie jonami Er^{3+} - Yb^{3+} - Tm^{3+}	36
3. Cel i zakres pracy	42
4. Wyniki badań i ich dyskusja	45
4.1. Synteza szkieł i metodyka badawcza	46
4.2. Luminescencja w zakresie bliskiej podczerwieni	53
4.3. Konwersja promieniowania podczerwonego na światło widzialne	69
5. Podsumowanie i wnioski	90
6. Literatura	92
7. Załącznik	96
7.1. Wykaz opublikowanych prac	97
7.2. Wykaz komunikatów konferencyjnych	98

1. Wprowadzenie

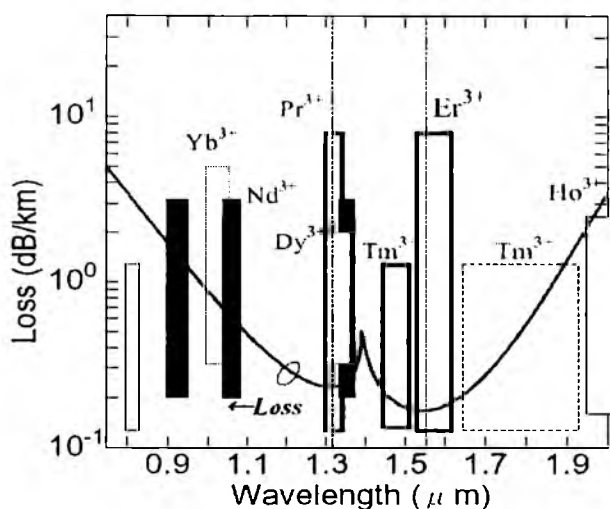
Szkła nieorganiczne domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich wykazuje aktywność optyczną, dzięki której znajduje zastosowanie w konstrukcji światłowodów aktywnych, konwerterów promieniowania podczerwonego na światło widzialne, laserujących materiałów dużej mocy, luminoforów, różnego typu sprzęgaczy i czujników oraz wzmacniaczy optycznych dla układów telekomunikacyjnych.

Zainteresowanie szklami domieszkowanymi jonami ziem rzadkich wynika przede wszystkim z faktu pojawienia się światłowodów działających w obrębie czterech tzw. okien telekomunikacyjnych (Rys. 1). Jedną z zalet tych okien jest niewielka tłumienność, wynosząca 0.2 dB/km, co pozwala na zasięg transmisji rzędu 100 km, bez konieczności regeneracji sygnału.



Rys.1. Tłumienność światłowodów szklanych w funkcji długości propagowanej fali. Zaznaczono cztery główne okna transmisyjne.

W obrębie III okna telekomunikacyjnego przy około 1500 nm obserwuje się najmniejszą tłumienność sygnału w światłowodach. W tym zakresie spektralnym emitują promieniowanie podczerwone przede wszystkim szkła domieszkowane jonami Er^{3+} (Rys. 2), co czyni je szczególnie interesującymi ze względu na możliwości praktycznych zastosowań w optoelektronice [1-7].



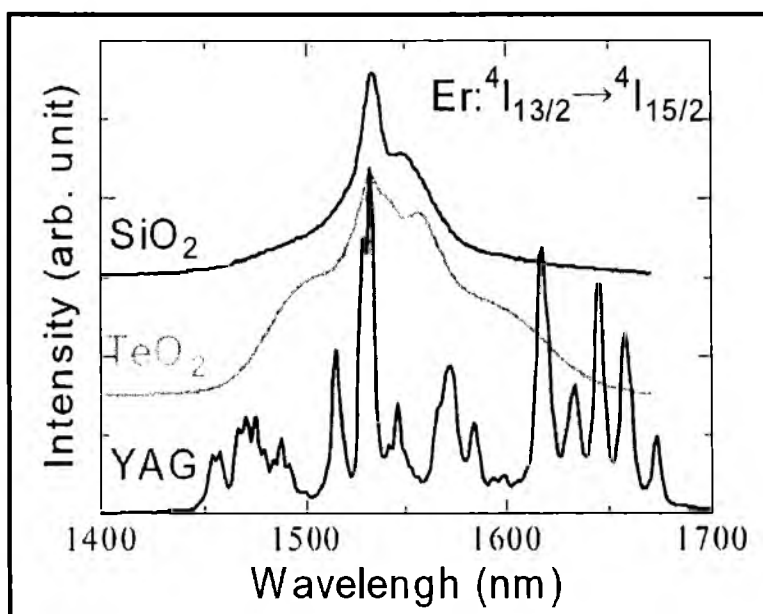
Rys.2. Tłumienność jonów lantanowców w funkcji długości fali.

W prezentowanej rozprawie doktorskiej zostaną omówione wybrane szkła nieorganiczne domieszkowane pojedynczo jonami erbu, podwójnie jonami erbu i iterbu oraz potrójnie jonami erbu, iterbu i tulu. W pracy skoncentrowano się na właściwościach luminescencyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni oraz procesach konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne.

2. Przegląd literaturowy

2.1. Szklá nieorganiczne domieszkowane pojedynczo jonami Er^{3+}

Literatura dotycząca właściwości spektroskopowych Er^{3+} w szklach nieorganicznych jest bardzo bogata. Dotyczy przede wszystkim właściwości luminescencyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni oraz procesów konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne [1-13]. Na rysunku 3 przedstawiono dla porównania widma luminescencji zarejestrowane w zakresie bliskiej podczerwieni dla szkła krzemianowego i tellurynowego oraz komercyjnie już dostępnego kryształu itrowo-aluminiowego (YAG). Obserwowane pasmo luminescencji odpowiada przejściu $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} . Łatwo zauważyć, że pasma luminescencji zarejestrowane dla szkieł są znacznie poszerzone (wynika z ich nieuporządkowanej budowy) w przeciwieństwie do kryształu YAG, gdzie widoczne są dobrze rozdzielone multiplety stanu wzbudzonego jonu Er^{3+} .



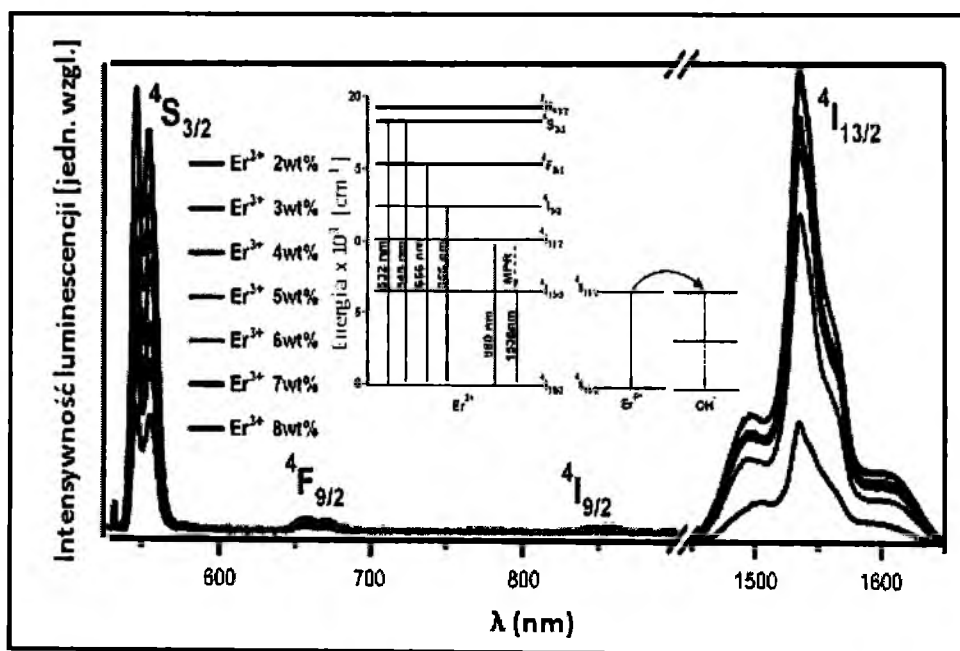
Rys.3. Widma luminescencji w bliskiej podczerwieni wybranych szkieł i kryształu YAG.

Liczne dane literaturowe wykazują, że właściwości luminescencyjne jonów Er^{3+} w szklach nieorganicznych zależą między innymi od składu chemicznego matrycy szklistej i wzajemnych relacji składników, stężenia składników modyfikujących bazowe szkło, stężenia aktywatora (jonów lantanowców jako domieszek optycznie aktywnych) oraz mocy wzbudzenia (pompowania układu). Czynniki te znacznie wpływają na relaksację stanów wzbudzonych jonów Er^{3+} . Zagadnienia te zostały szczegółowo opisane poniżej.

Określono wpływ stężenia aktywatora (Er^{3+}) na luminescencję w zakresie bliskiej podczerwieni. Wzrost stężenia aktywnej domieszki powoduje na ogół wzrost intensywności luminescencji. Przekroczenie pewnego granicznego stężenia jonów erbu prowadzi jednakże do wzrostu udziału oddziaływań międzyjonowych i tworzenia klasterów, co skutkuje spadkiem intensywności emisji. W przypadku, gdy stężenie aktywatora jest zbyt wysokie, energia wzbudzenia przekazywana jest wielokrotnie między donorami zanim zostanie przekazana akceptorowi. Tego typu procesy bezpromienistego transferu energii nazywane są migracją energii i często prowadzą do wygaszania luminescencji.

Limit maksymalnego stężenia domieszki aktywnej zależy od składu matrycy. Na przykład w układach bazujących na krzemionce, ze względu na silnie kowalencyjny charakter wiązania Si-O-Si rozpuszczalność pierwiastków ziem rzadkich jest niewielka, ale znacząco wzrasta w modyfikowanych szklach krzemianowych, czy fosforanowych zawierających np. Al_2O_3 .

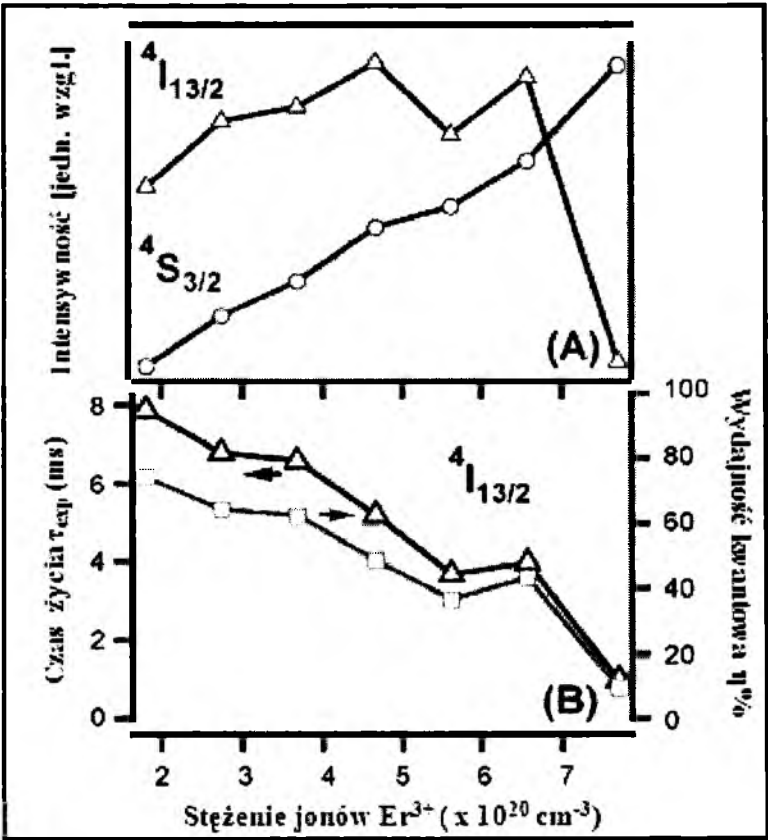
Na rysunku 4 przedstawiono widmo emisji szkła fosforanowego o matrycy $92\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}-(8-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 2-8$ %wt), uzyskane zarówno w zakresie widzialnym jak i w podczerwieni, podczas wzbudzenia falą o długości 532 nm i 980 nm. Zaobserwowano wyraźne pasmo emisji o maksimum przy 1534 nm, odpowiadające przejściu $^4\text{I}_{13/2}-^4\text{I}_{15/2}$.



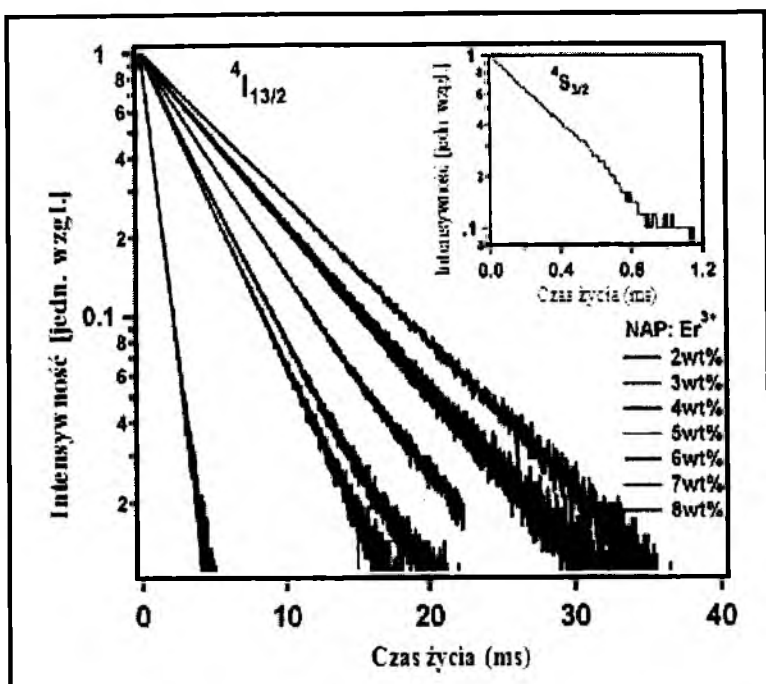
Rys. 4. Widmo emisji szkła fosforanowego podczas wzbudzenia falą o długości 532 i 980 nm [14].

Zaobserwowano wyraźną zależność intensywności luminescencji od stężenia optycznie aktywnej domieszki. Wraz ze zwiększaniem stężenia aktywatora intensywność emisji wzrasta, ale tylko do pewnego poziomu (w tym przypadku do 7% wagowych). Po jego przekroczeniu obserwujemy wyraźny spadek intensywności luminescencji. Czas życia poziomu $^4I_{13/2}$ oraz wydajność kwantowa η , definiowana jako stosunek liczby fotonów wyemitowanych do zabsorbowanych, maleją także ze wzrostem stężenia erbu.

Obserwowane zmniejszenie czasów życia oraz wydajności kwantowej (rys. 5 i 6), wynika z faktu, że wraz ze wzrostem stężenia jonów domieszki następuje wzrost oddziaływań między sąsiednimi jonami Er^{3+} , prowadzący do stężeniowego wygaszania luminescencji oraz transferu energii z erbu do centrów tłumiących, np. do grup OH^- , których ilość ze względu na silnie higroskopijny charakter tlenku P_2O_5 jest znaczna [14].



Rys. 5. Intensywność emisji (a) oraz wydajność kwantowa luminescencji i czasy życia poziomów wzbudzonych (b), jako funkcje stężenia jonów Er^{3+} [14].



Rys.6. Krzywe zaniku luminescencji przejścia $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ oraz przejścia $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dla próbki zawierającej 2% wagowych Er^{3+} [14].

Przerwa energetyczna między poziomami $^4I_{13/2}$ i $^4I_{15/2}$ wynosi około 6500 cm^{-1} , a częstotliwość drgań grupy OH^- około 3429 cm^{-1} . Wystarczą zatem tylko dwa drgania grupy OH^- by nastąpiło niepromieniste przekazanie energii promieniowania podczerwonego z poziomu $^4I_{13/2}$ do $^4I_{15/2}$ erbu.

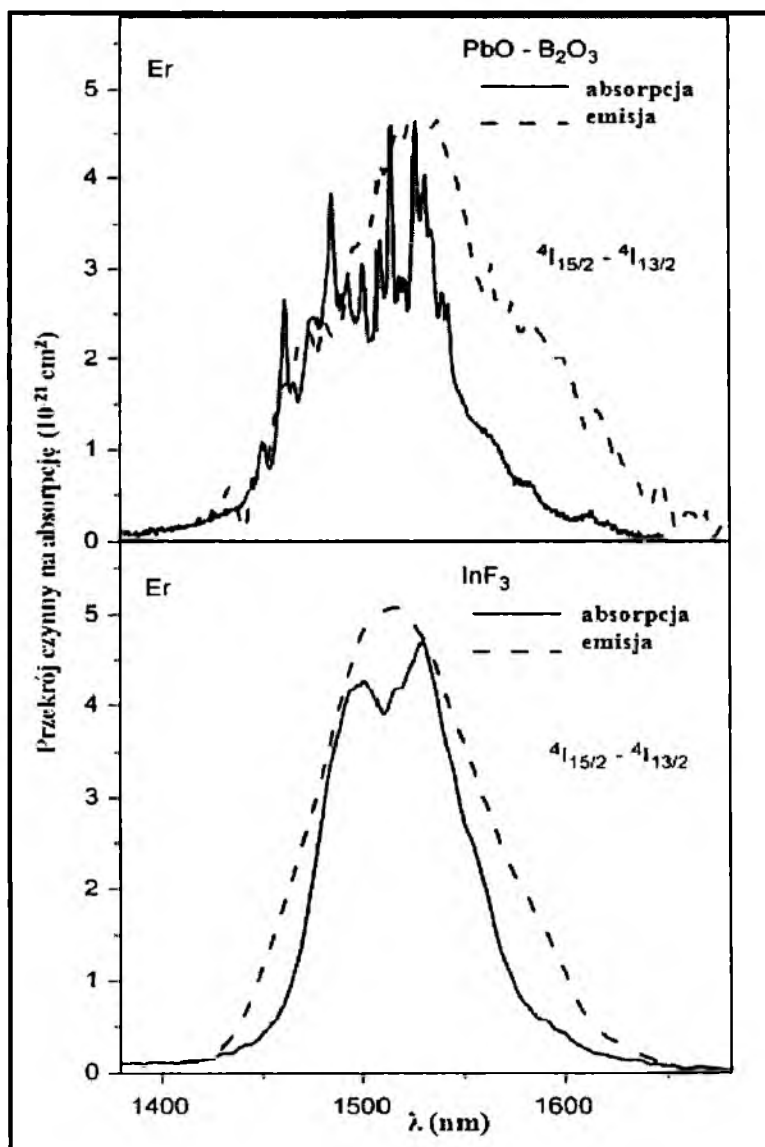
Określono wpływ dodatku tlenków metali ciężkich na luminescencję jonów Er^{3+} . Dodatek tlenku metalu ciężkiego np. PbO wpływa na poprawę właściwości spektroskopowych szkła (poszerzenie zakresu transmisji w podczerwieni, wzrost współczynnika załamania światła i gęstości) i może prowadzić do stosunkowo intensywnej emisji w obszarze $1.55\text{ }\mu\text{m}$. Szkło zawierające w swym składzie jony o małym ładunku i dużych rozmiarach (dużej polaryzowalności) charakteryzuje się położoną najdalej spośród szkieł tlenkowych krawędzią absorpcji w podczerwieni (do około $7.5\text{ }\mu\text{m}$), co wskazuje na niską energię fononową w porównaniu z konwencjonalnymi szklami tlenkowymi [15].

W przypadku szkieł boranowych emisja z poziomów $^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$ jest zanedbywalnie mała i obserwowana jest tylko emisja przy $1.55\text{ }\mu\text{m}$, w przeciwieństwie do szkła na bazie InF_3 , gdzie zaobserwowano szereg pasm z poziomów $^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$ i $^4I_{13/2}$. Szerokość połówkowa pasma $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ wynosi 91 nm dla szkła z InF_3 i 97 nm dla szkła tlenkowego. Maksymalne przekroje czynne na emisję są wysokie i wynoszą $5.21 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$

przy 1508.3 nm i $4.66 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ przy 1537.5 nm odpowiednio dla układów szklistych na bazie InF_3 oraz $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$.

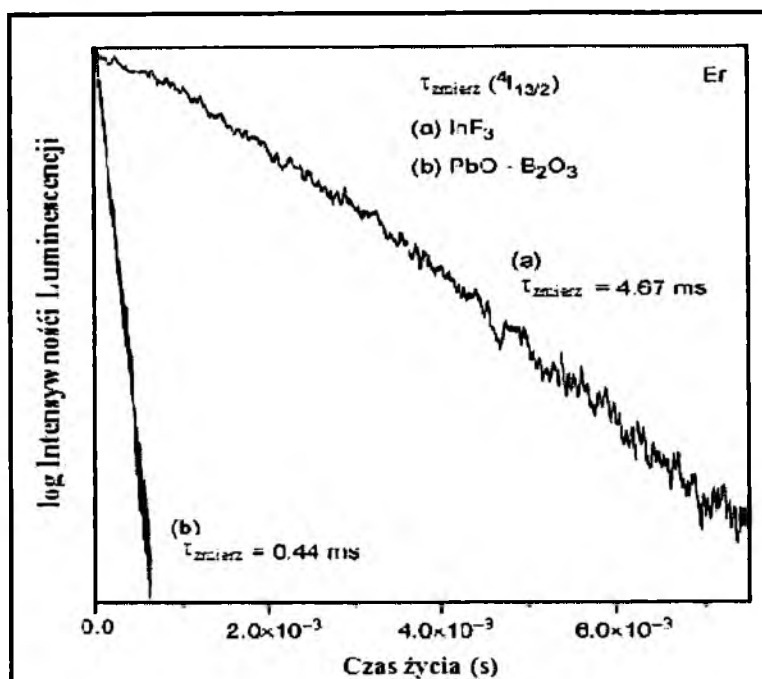
W porównaniu ze szkłami bazującymi na InF_3 , szkła boranowe nie są wydajnymi materiałami fluorescencyjnymi. Ze względu na niewielką przerwę energetyczną między poziomami wzbudzonymi erbu i wysoką energią fononową ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$), zwykle nie obserwuje się w tych układach emisji z wyższych poziomów niż $^4\text{I}_{13/2}$. Wprowadzenie PbO zwiększa szybkości przejść promienistych poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ z 89 do 117 s^{-1} dla $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO-K}_2\text{O}$ i $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO-Na}_2\text{O}$ oraz 225 s^{-1} dla $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ [16].

Na rysunku 7 przedstawiono przekroje czynne na absorpcję i emisję jonów erbu w szklach InF_3 oraz $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ [16].



Rys. 7. Przekroje czynne na absorpcję i emisję jonów erbu w szklach InF_3 oraz $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ [16].

W przypadku $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ [16] zaobserwowano silną emisję z poziomu $^4\text{I}_{13/2}$, ale jego czas życia, podobnie jak w szkłe bizmutowym [17], jest o cały rząd wielkości mniejszy niż w przypadku InF_3 (rys. 8).



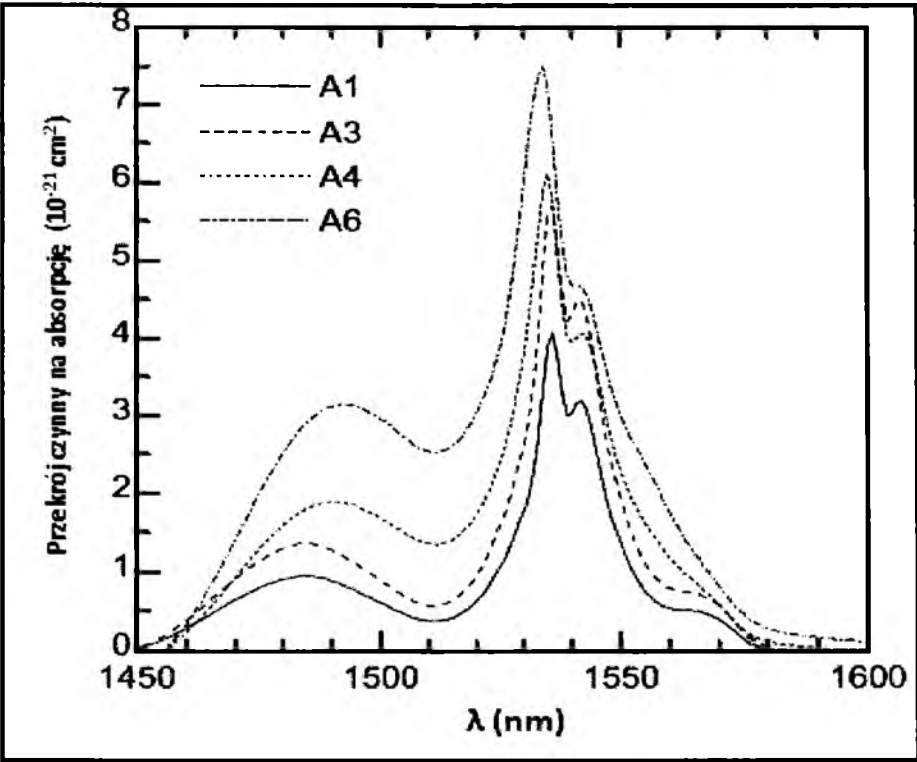
Rys.8. Krzywa zaniku luminescencji poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ dla szkła tlenkowego i fluorkowego [16].

Określono wpływ fluorków metali na luminescencję w podczerwieni jonów erbu. Liczne doniesienia literaturowe wskazują, że obecność jonów F^- także wywiera wpływ na właściwości luminescencyjne jonów Er^{3+} . Szkła krzemianowe, w przeciwieństwie do szkieł fluorkowych, charakteryzują się dużą energią fononową ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) oraz ograniczoną zdolnością do przyjmowania jonów ziem rzadkich. Jednakże szkła fluorkowe, w porównaniu ze szklami tlenkowymi, posiadają gorsze właściwości cieplne i mechaniczne. Szkła tlenkowo-fluorkowe łączą w sobie luminescencyjne zalety szkieł fluorkowych z dobrymi mechanicznymi właściwościami matryc tlenkowych [18].

W tabeli 1 przedstawiono składy szkieł opartych na $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ domieszkowanych 1 %mol ErF_3 , różniące się molowym stosunkiem F/O [19]. Odpowiadające im przekroje czynne na absorpcję zamieszczono na rysunku 9.

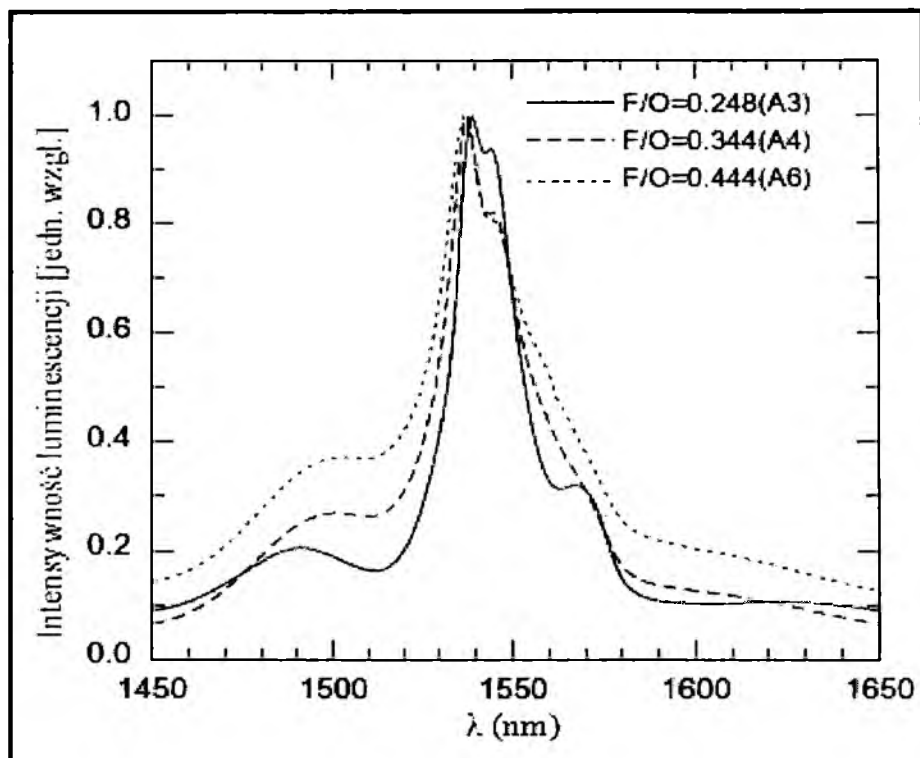
Tabela 1. Składy matryc bazujących na $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, różniące się stosunkiem F/O [19].

Nr próbki	Skład matrycy	Stosunek F/O
A1	$70\text{SiO}_2\text{-15Na}_2\text{O-14NaF-1ErF}_3$	0.110
A2	$65\text{SiO}_2\text{-15Na}_2\text{O-15NaF-4PbF}_2\text{-1ErF}_3$	0.179
A3	$65\text{SiO}_2\text{-15Na}_2\text{O-10NaF-4PbF}_2\text{-5AlF}_3\text{-1ErF}_3$	0.248
A4	$65\text{SiO}_2\text{-9Na}_2\text{O-5Al}_2\text{O}_3\text{-10LaF}_3\text{-10PbF}_2\text{-1ErF}_3$	0.344
A5	$65\text{SiO}_2\text{-11Na}_2\text{O-3Al}_2\text{O}_3\text{-10LaF}_3\text{-10PbF}_2\text{-1ErF}_3$	0.353
A6	$61\text{SiO}_2\text{-11Na}_2\text{O-3Al}_2\text{O}_3\text{-12LaF}_3\text{-12PbF}_2\text{-1ErF}_3$	0.444



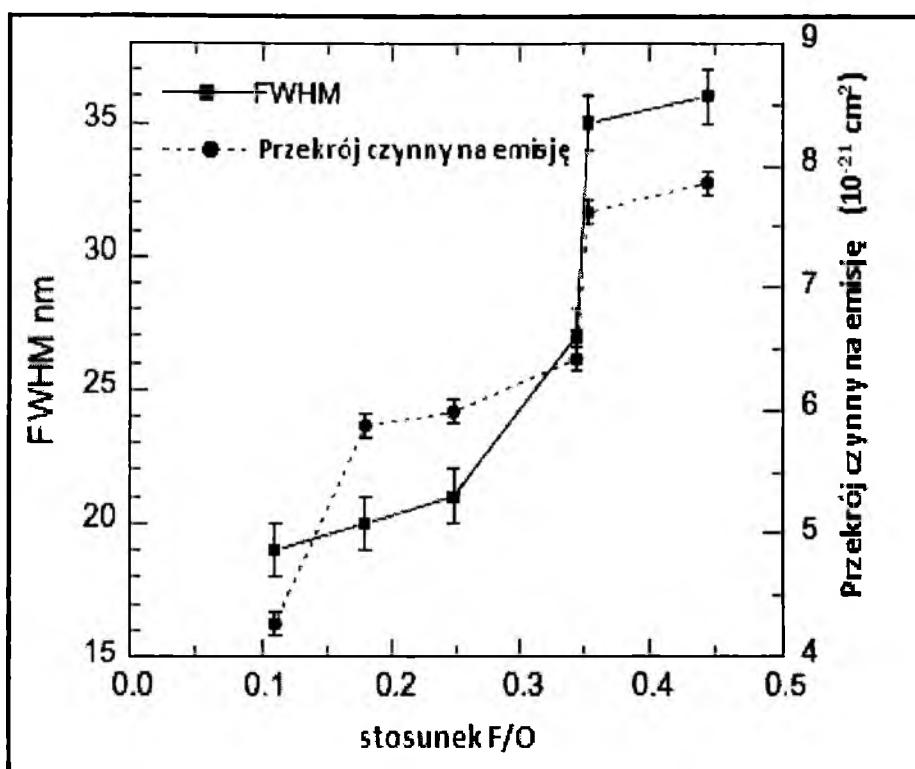
Rys.9. Przekroje czynne na absorpcję w erbie ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{I}_{13/2}$) dla różnych wartości F/O [19].

Wraz ze wzrostem stosunku F/O, przekrój czynny na absorpcję przy 1.55 μm w szkłe krzemianowo-fluorkowym wzrasta. Związane jest to z faktem, że wzrost stężenia jonów fluorkowych powoduje powstawanie struktur $[\text{ErF}_6]$. Oddziaływanie między Er-F^- jest silniejsze niż w Er-O^{2-} , co wpływa na rozszczepienie poziomów $^4\text{I}_{15/2}$ i $^4\text{I}_{13/2}$ zwiększając tym samym przekroje czynne na absorpcję i emisję [19, 20].



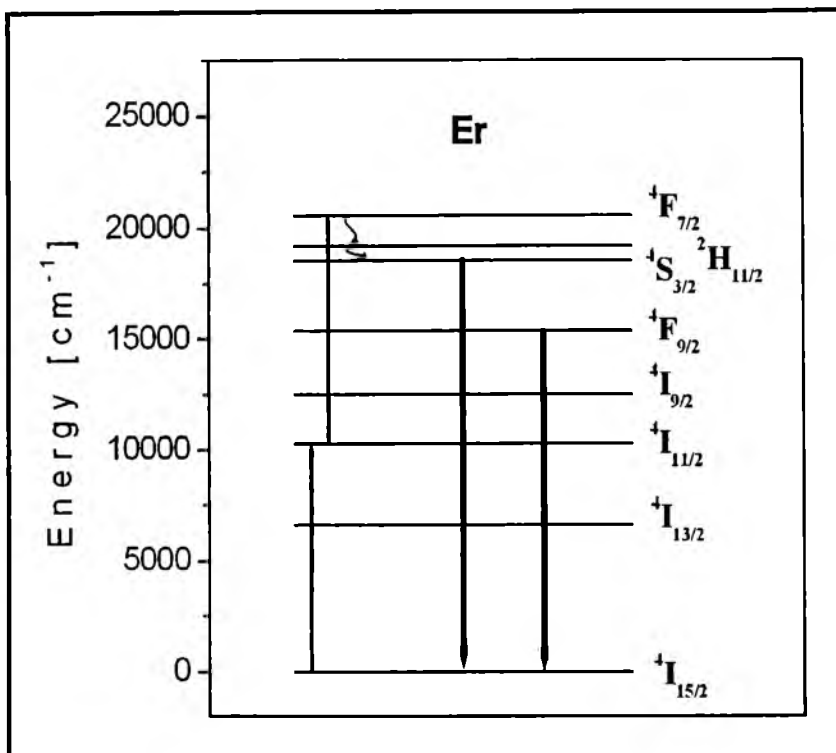
Rys.10. Znormalizowane widma emisji przejścia $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ w modyfikowanym szkłe krzemianowym o różnym stosunku F/O [19].

Zależność zmian wartości szerokości połówkowej pasma FWHM (*ang. Full Width at Half Maximum*) od stosunku F/O przedstawiono na rysunku 11. FWHM wzrasta od 19 nm do 39 nm wraz ze wzrostem stężenia F⁻. Dla porównania FWHM przy 1.55 μm w domieszkowanym erbem włóknie krzemianowym wynosi ~ 8 nm, w szklach fluorocytrkonowych (ZBLAN) ~ 65 nm, a w modyfikowanym fluorkami włóknie krzemianowym 20 - 40 nm [21].



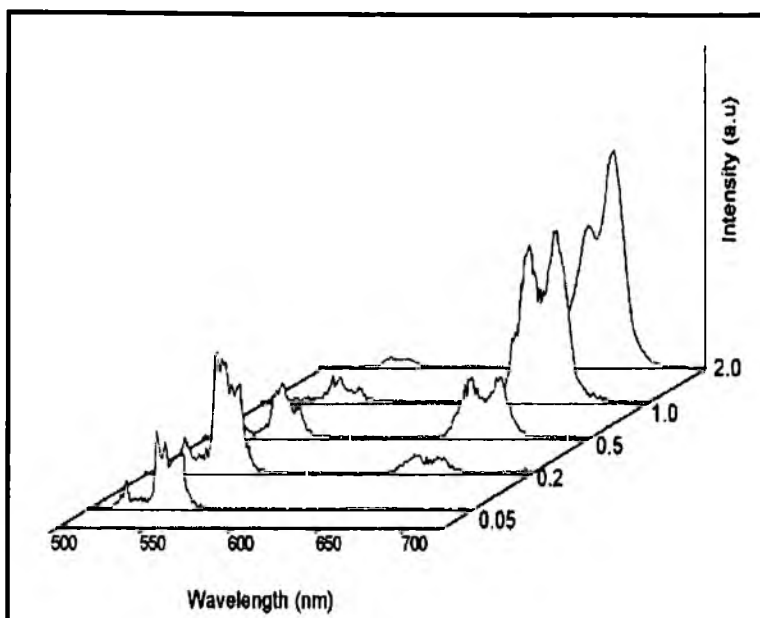
Rys.11. Zależność FWHM i przekrojów czynnych na emisję w Er^{3+} od stosunku F/O [19].

Procesem konkurencyjnym, który osłabia proces luminescencji w bliskiej podczerwieni jest proces konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne. Konwersja w górę zachodzi na ogół podczas pompowania ośrodka promieniowaniem o długości fali 980 nm. Jeśli atom znajduje się w stanie wzbudzonym, to kolejny foton pompy zamiast wymusić akt emisji, może zostać zaabsorbowany do jeszcze wyższego poziomu energetycznego (rys. 16). W efekcie obserwujemy wówczas emisję o większej energii niż promieniowanie pompujące. Schemat procesu konwersji promieniowania przedstawiono na rysunku 12.

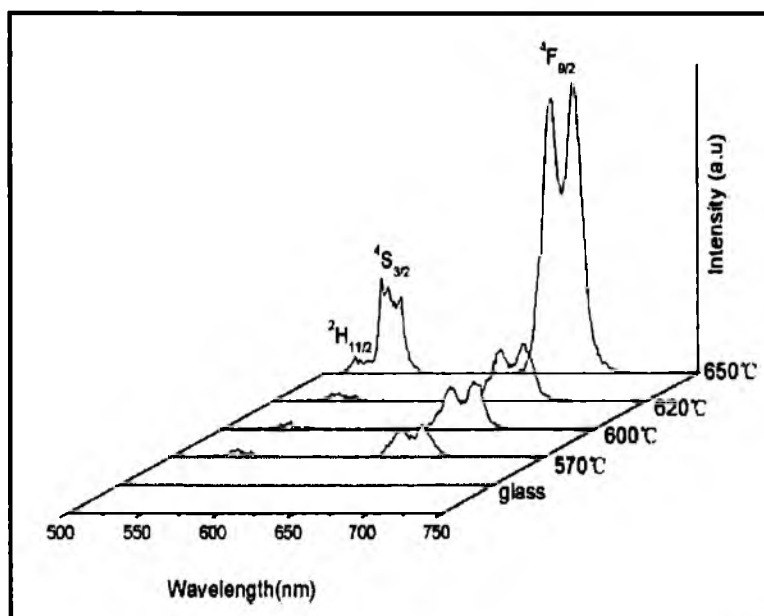


Rys.12. Schemat procesu konwersji w górę jonów erbu.

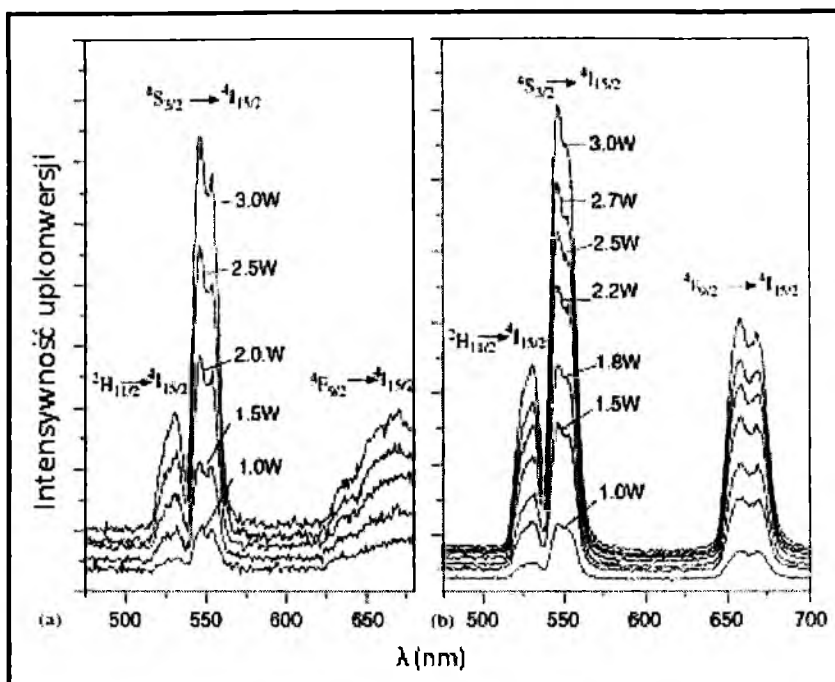
Liczne dane literaturowe wykazują, że możliwość detekcji tego procesu zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj matrycy szklistej i jej drgań własnych (energia fononowa), a relacja intensywności luminescencji pasma zielonego związanego z przejściem $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ do intensywności pasma czerwonego związanego z przejściem $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+} zależy między innymi od stężenia aktywatora, to jest jonów Er^{3+} (Rys. 13), obróbki cieplnej (Rys. 14) oraz długości fali i mocy wzbudzenia układu (Rys. 15). Zawartość grup hydroksylowych w szkle znacznie wygasza luminescencję (Rys. 16), co ma szczególnie ważne znaczenie przy syntezie szkieł tlenkowych zawierających składniki silnie higroskopijne (np. P_2O_5) lub szkieł nietlenkowych (tlenkowo-fluorkowych i fluorkowych).



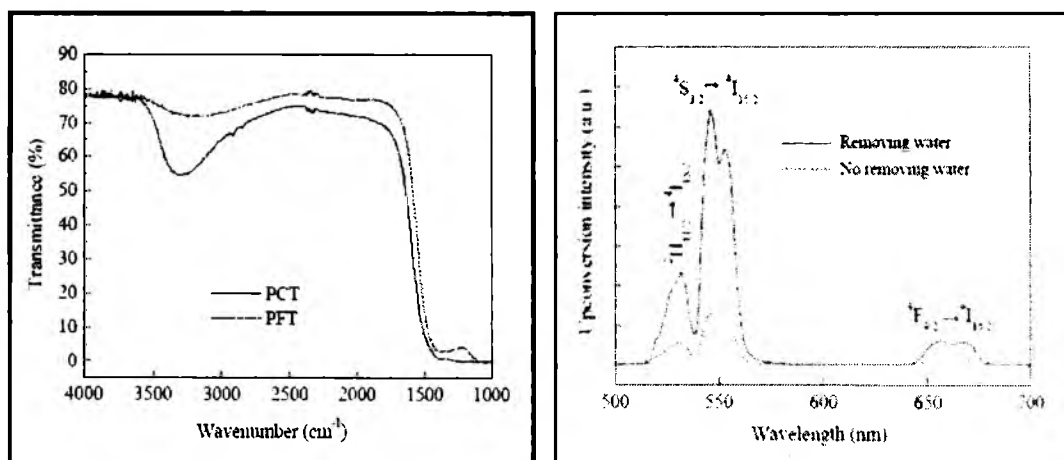
Rys.13. Intensywność procesu upkonwersji w zależności od stężenia aktywatora.



Rys.14. Intensywność procesu upkonwersji w zależności od temperatury wygrzewania.

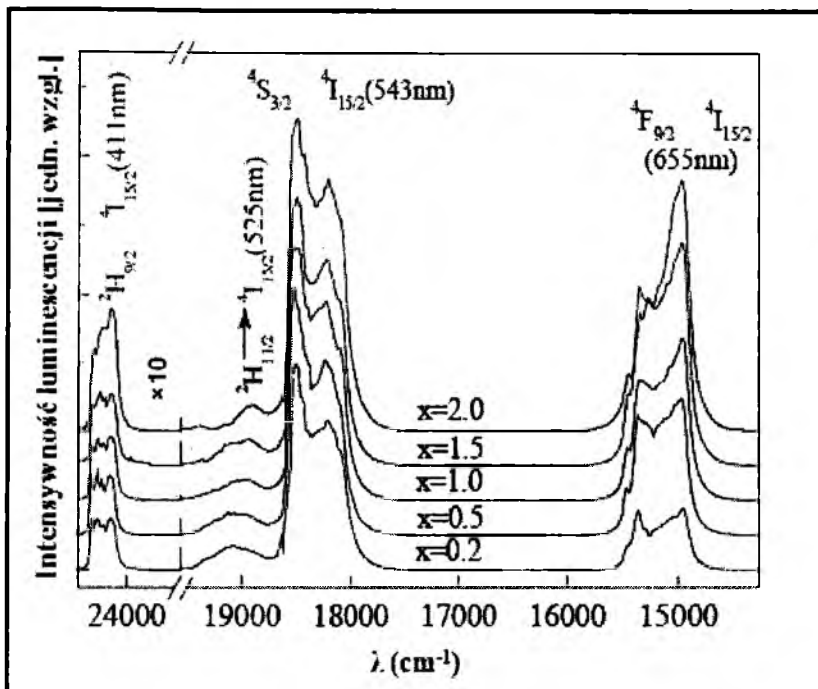


Rys. 15. Widma upkonwersji próbek szkieł domieszkowanych jonami Er^{3+} przy wzbudzeniu 808 nm i 979 nm w funkcji mocy pompowania.



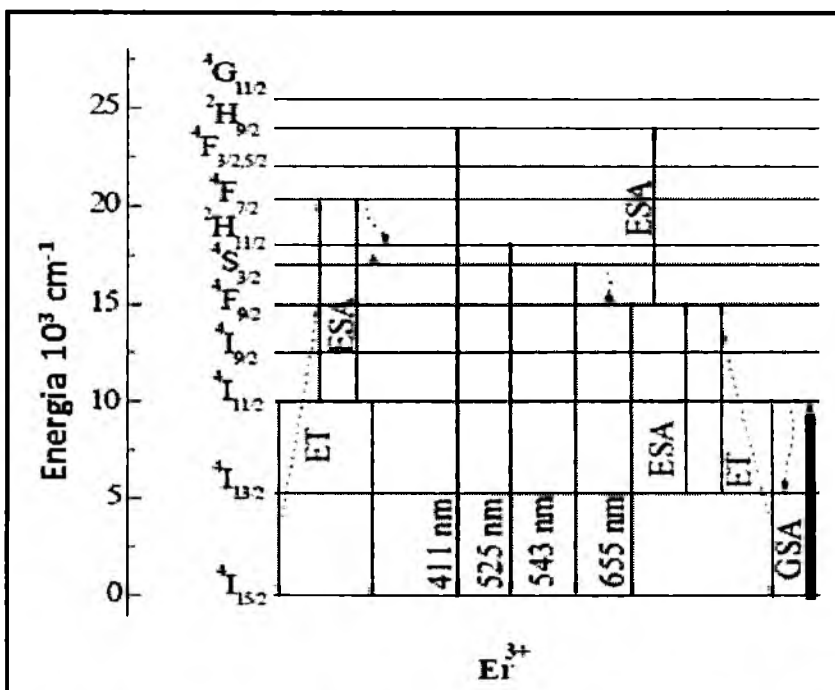
Rys. 16. Widma upkonwersji w zależności od zawartości wody.

Podczas wzbudzenia diodą laserową o $\lambda_{\text{exc}} = 978 \text{ nm}$ szkła krzemianowego o matrycy $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ zaobserwowano cztery pasma emisji zlokalizowane przy 411, 525, 543 i 655 nm, odpowiadające przejściom: $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ oraz $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ jonów erbu (rys.17).



Rys. 17. Widm konwersji w górę dla szkła krzemianowo-ołowiowego uzyskane dla różnych stężeń aktywnej domieszki [22].

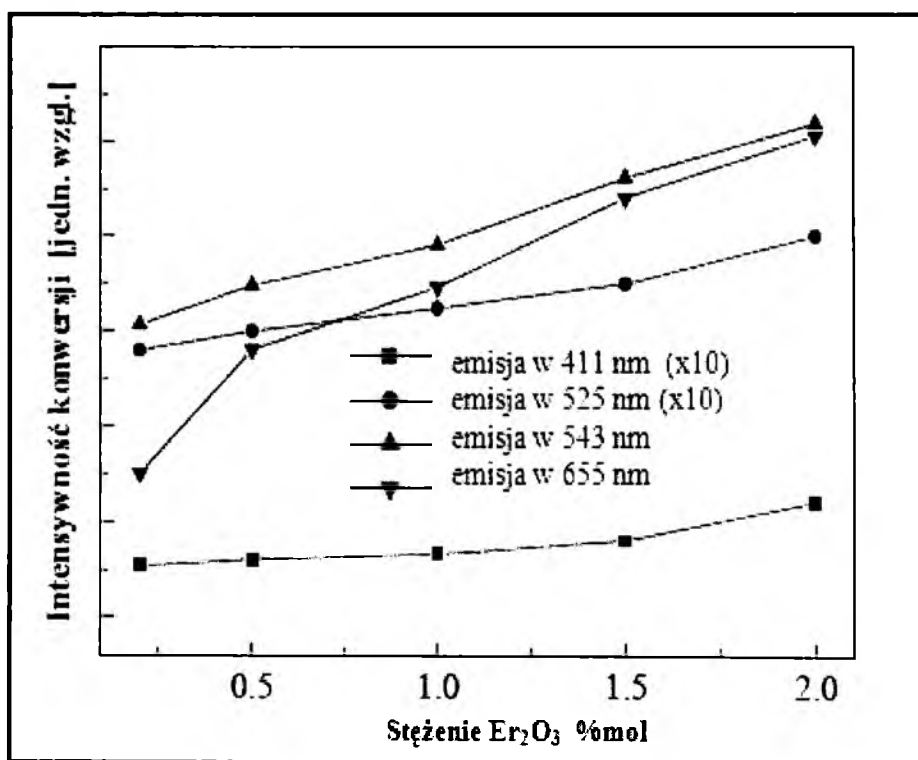
Zielona emisja przy 543 nm dla 2 %mol Er_2O_3 była na tyle intensywna, że obserwowano ją wizualnie. Obserwowane pasma wynikają z diagramu energetycznego przedstawionego na rysunku 18.



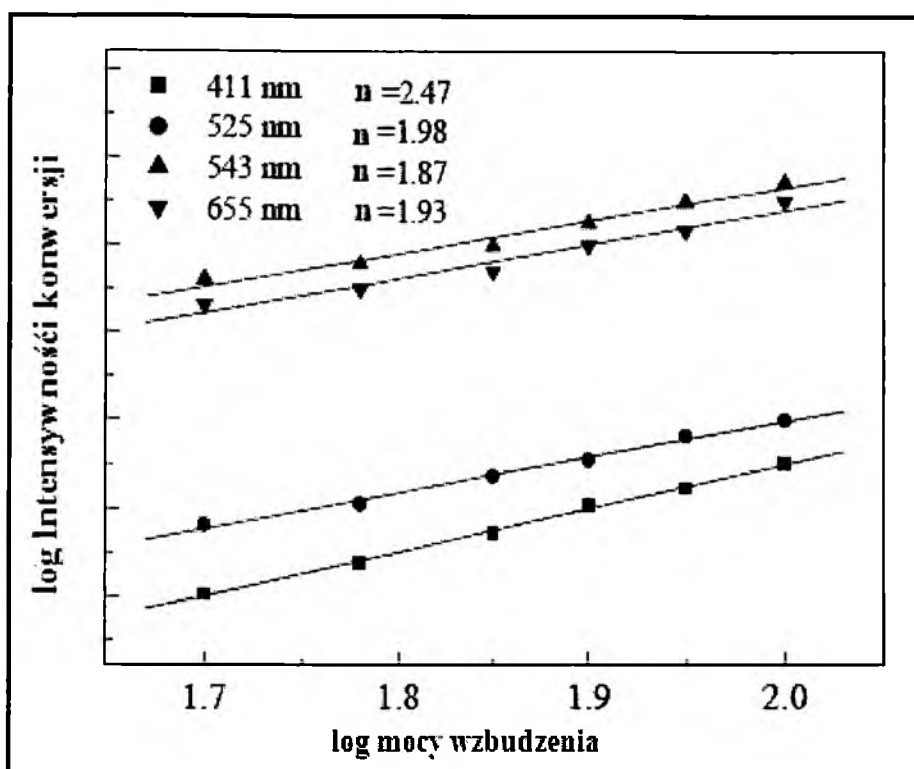
Rys.18. Schemat poziomów energetycznych jonów Er^{3+} [22].

Jony Er^{3+} wzbudzone są z poziomu podstawowego do $^4\text{I}_{11/2}$ w wyniku absorpcji fotonów o $\lambda = 975 \text{ nm}$ (GSA), gdzie absorbują kolejny foton pompy i ulegają wzbudzeniu do poziomu $^4\text{F}_{7/2}$, który ulega szybkiej niepromienistej relaksacji do niższych poziomów $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$. Obserwujemy emisję przy 525 i 543 nm.

W przypadku zielonej luminescencji dla wyższych koncentracji Er^{3+} ($\geq 1.0 \text{ at.}\%$), poziom $^4\text{I}_{11/2}$ ulega bezpośredniemu wzbudzeniu diodą laserową o długości fali 975 nm. Wraz ze wzrostem stężenia Er_2O_3 intensywność niebieskiej (przy 411 nm) i zielonej emisji (przy 525 nm) nieznacznie wzrasta. W przypadku zielonej emisji przy 543 nm wzrasta znacząco. Intensywność emisji I_{UP} jest proporcjonalna do n-tej potęgi intensywności promieniowania podczerwonego I_{IR} , gdzie n oznacza stosunek liczby zaabsorbowanych fotonów promieniowania IR do wyemitowanych fotonów promieniowania widzialnego. Na rysunkach 19a i 19b przedstawiono zależności intensywności konwersji w górę od stężenia Er_2O_3 oraz mocy pompowania.



Rys. 19a. Zależność intensywności konwersji w górę od stężenia Er_2O_3 [22].

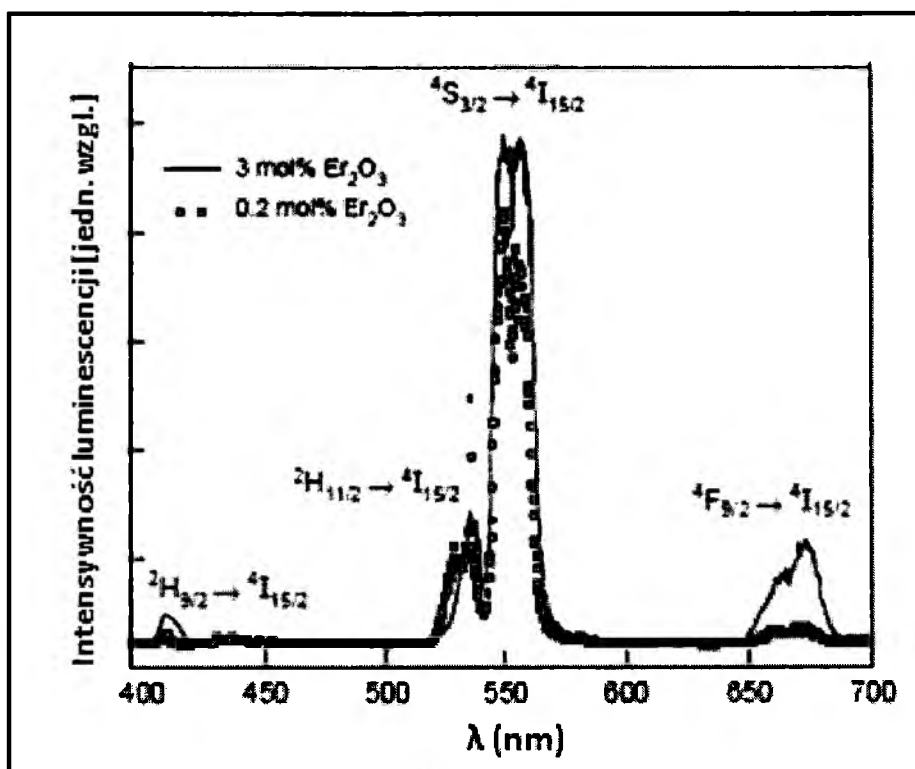


Rys. 19b. Zależność intensywności konwersji w górę od mocy wzbudzenia [22].

Wyniki potwierdzają 2-fotonowy charakter procesu konwersji w górę w przypadku zielonej i czerwonej emisji z poziomów $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ i $^4F_{9/2}$ oraz 3-fotonowy w przypadku niebieskiej konwersji z poziomu $^2H_{9/2}$. Niebieska emisja towarzysząca przejściu $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ jest zazwyczaj bardzo słaba. Obserwuje się ją w przypadku kryształów i szkła fluorkowych, ale nie zarejestrowano jej dotąd przy wzbudzeniu w podczerwieni szkła krzemianowych [22]. Konwersję w górę można zaobserwować nie tylko podczas wzbudzenia falą 970 nm. Na rysunku 20 przedstawiono widma konwersji w górę szkła krzemianowego domieszkowanego Al_2O_3 , uzyskane podczas wzbudzenia próbki laserem argonowym [23].

W obu przypadkach zaobserwowano zieloną emisję odpowiadającą przejściom ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$) - $^4I_{15/2}$. W przypadku wzbudzenia przy 800 nm obserwowano także czerwoną emisję związaną z przejściem $^4F_{9/2}$ - $^4I_{15/2}$. Na rysunku 21 przedstawiono logarytmiczną zależność intensywności emisji konwersji w górę od mocy pompowania [23]. Dla przejścia $^4S_{3/2}$ - $^4I_{15/2}$ w 650 i w 800 nm współczynniki nachylenia prostej wyniosły odpowiednio 1.9 ± 0.1 oraz 2.1 ± 0.1 , wskazując na dwufotonowy charakter procesu konwersji [23].

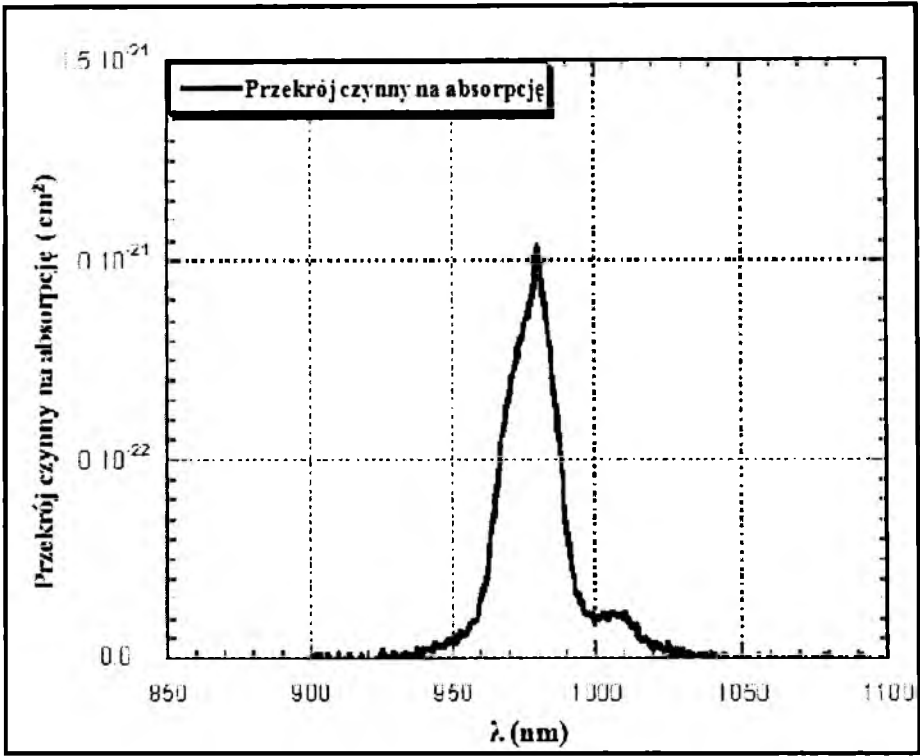
Szkła tellurowe także posiadają ciekawe właściwości optyczne: transmisję promieniowania w podczerwieni do 5 μm i współczynnik załamania światła powyżej 2. Na rysunku 22 przedstawiono widmo konwersji w górę szkła tellurowego $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Er}_2\text{O}_3$ zawierającego 0.2 i 3 %mol Er^{3+} uzyskane podczas wzbudzenia laserem o $\lambda_{\text{wzb}} = 980 \text{ nm}$. Zaobserwowano cztery pasma emisji zlokalizowane przy 410, 530, 555 i 670 nm, odpowiadające przejściom ze stanów $^2H_{11/2}$ - $^4I_{15/2}$, $^4I_{11/2}$ - $^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2}$ - $^4I_{15/2}$ i $^4F_{9/2}$ - $^4I_{15/2}$ [24].



Rys.22. Widmo konwersji w górę jonów erbu dla próbek o zawartości 0.2 i 3 %mol Er_2O_3 [24].

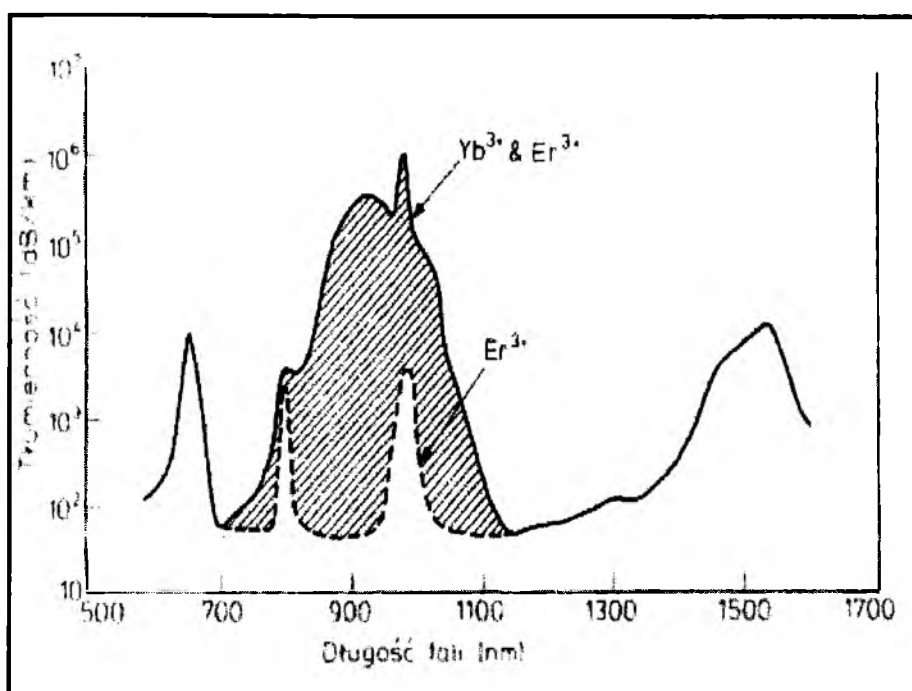
2.2. Szkła nieorganiczne domieszkowane podwójnie jonami Er^{3+} - Yb^{3+}

Niski przekrój czynny na absorpcję w przypadku erbu w zakresie emitowanym przez diodę laserową (0.8-1.5 μm) powoduje ograniczenie wydajności pompowania.



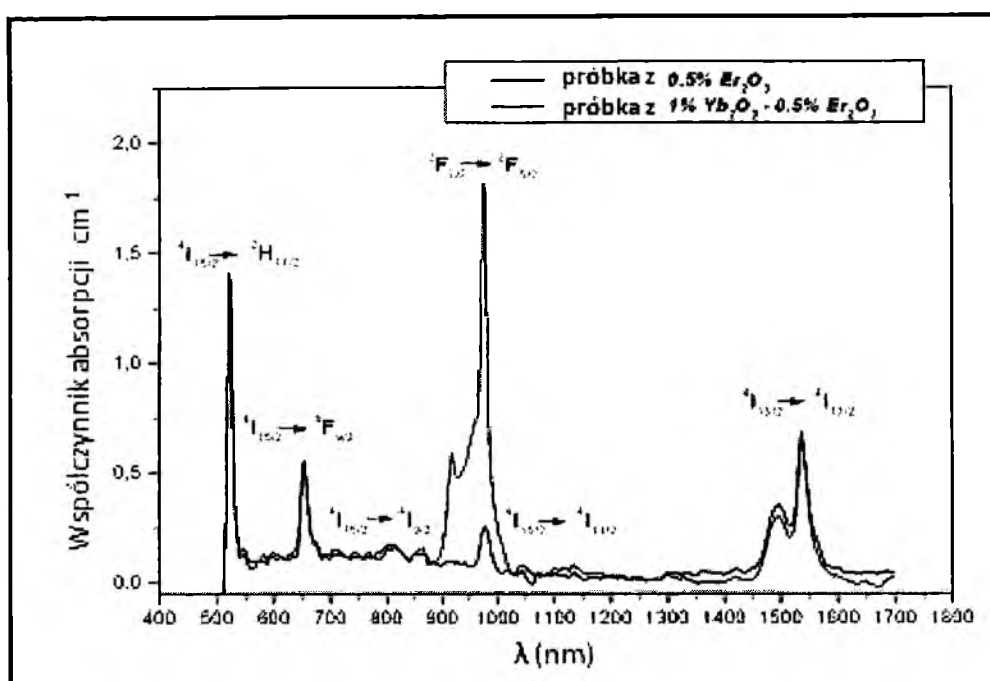
Rys.23. Przekrój czynny na absorpcję w erbie [25].

Liczne doniesienia literaturowe wskazują, że podwójne domieszkowanie włókien erbem i iterbem jest jedną z metod ułatwiających uzyskanie efektu laserowego. Iterb absorbuje znaczną część promieniowania pompy, a relaksacja między sąsiednimi jonami Er^{3+} i Yb^{3+} pozwala, by absorbowana energia mogła zostać rezonansowo przekazana do układu Er^{3+} , tworząc w ten sposób jeszcze inną drogę pompowania laserowego [25].



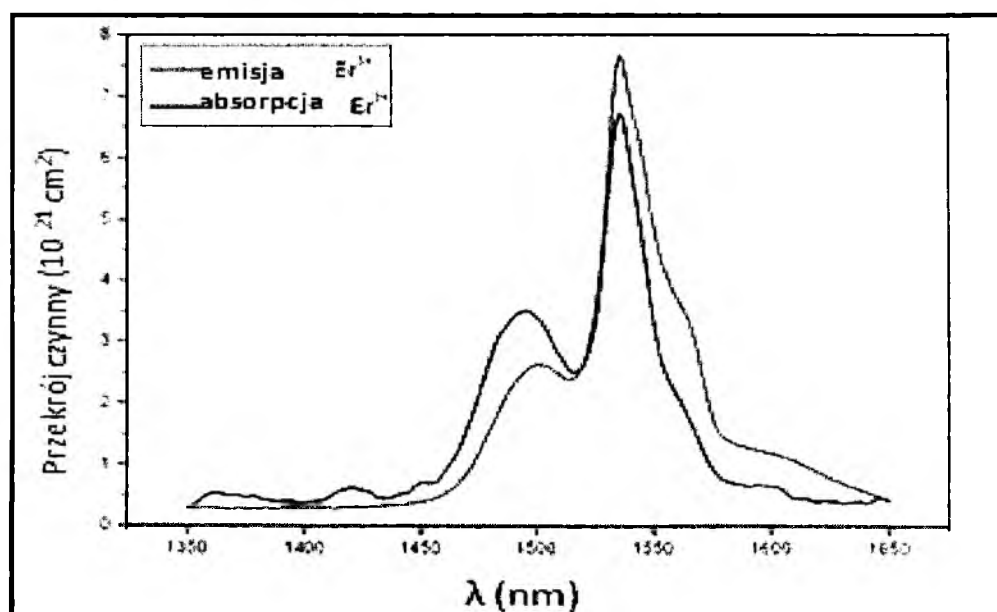
Rys.24. Widmo tłumienności światłowodów podwójnie domieszkowanych [25].

Szkła fosforanowe, ze względu na znaczną ilość niemostkowych atomów tlenu, charakteryzują się dużą rozpuszczalnością pierwiastków ziem rzadkich. Zaletą matryc fosforanowych jest mniejszy efekt klasterowania niż w przypadku układów krzemianowych, co umożliwia wzmocnienie luminescencji na znacznie krótszym odcinku światłowodu. Na przykładzie szkła fosforanowo-antymonowego o składzie chemicznym $65\text{P}_2\text{O}_5\text{-}25(\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3)\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-}10\text{MgF}_2$ widzimy, że jednoczesne wprowadzenie do matrycy dwóch aktywatorów pozwala na wydajny transfer energii między akceptorem i donorem oraz uzyskanie wyraźnego wzmocnienia emisji, wynikającego z nakładania się pasma emisji iterbu $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ i absorpcji erbu $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (rys. 25).



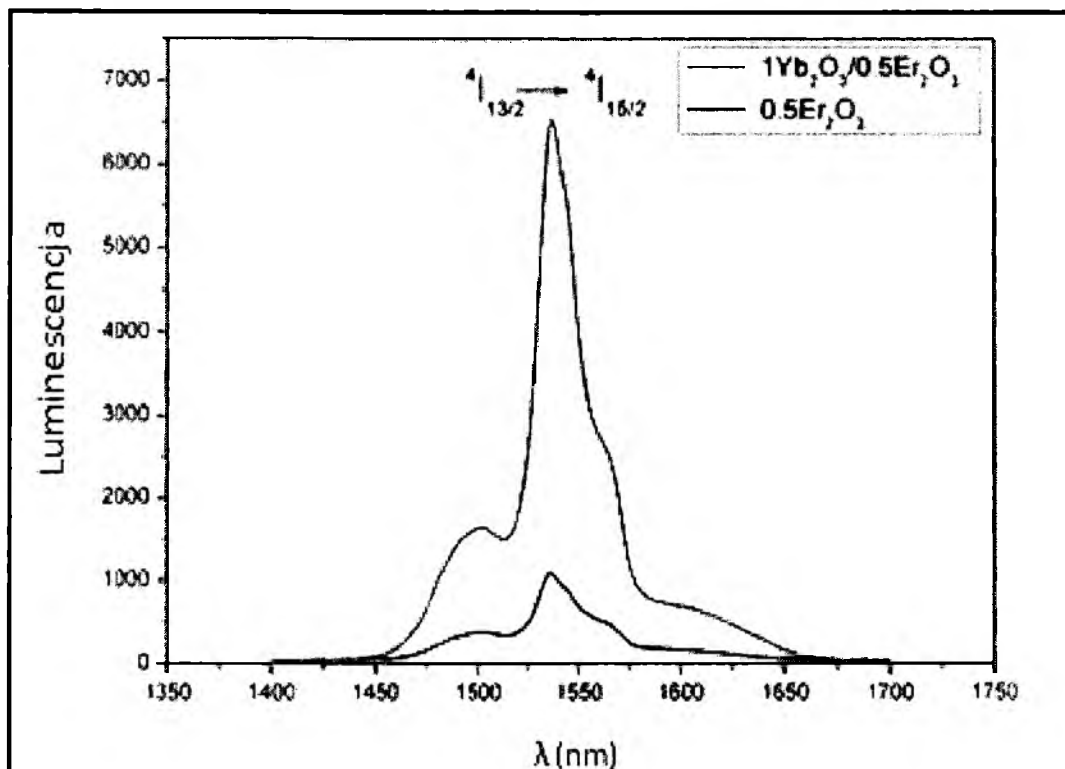
Rys.25. Widmo absorpcji szkła fosforowo- antymonowego domieszkowanego pojedynczo Er^{3+} i podwójnie $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [26].

Maksymalne wartości przekrojów czynnych na absorpcję i emisję w erbie wynoszą w tym przypadku odpowiednio: $6.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ oraz $7.74 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ i są wyższe niż w przypadku szkieł fosforanowych, czy krzemianowych (rys.26).



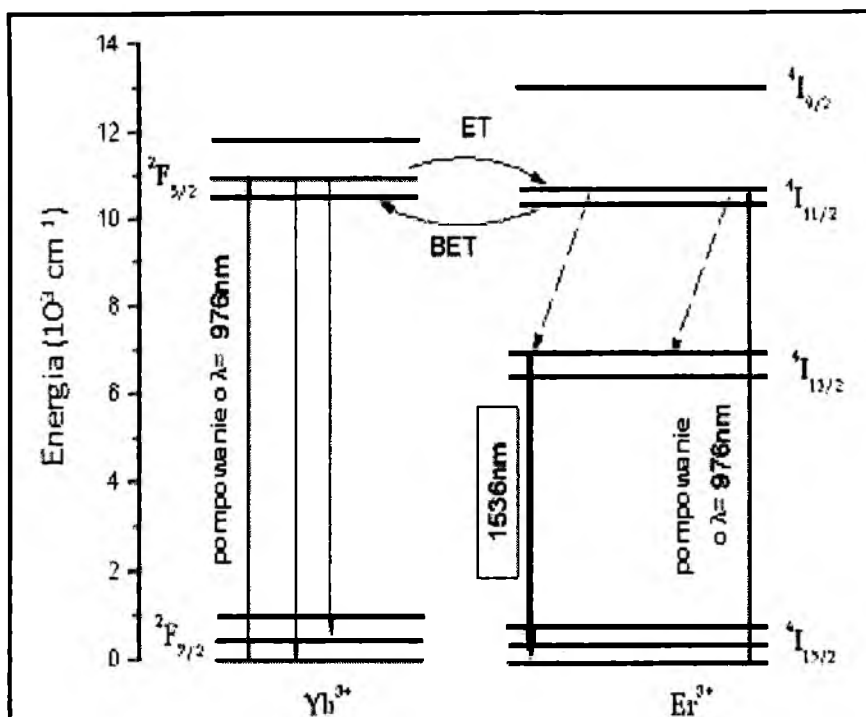
Rys.26. Przekroje czynne na absorpcję i emisję erbu w szkłe fosforanowo-antymonowym domieszkowanym podwójnie [26].

Podczas wzbudzenia diodą laserową o $\lambda_{wzb} = 976$ nm zaobserwowano wyraźne pasmo luminescencji przy 1536 nm ($^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$). Najwyższą wydajność luminescencji osiągnięto dla 1%mol Yb₂O₃ i 0.5 %mol Er₂O₃ (rys. 27).



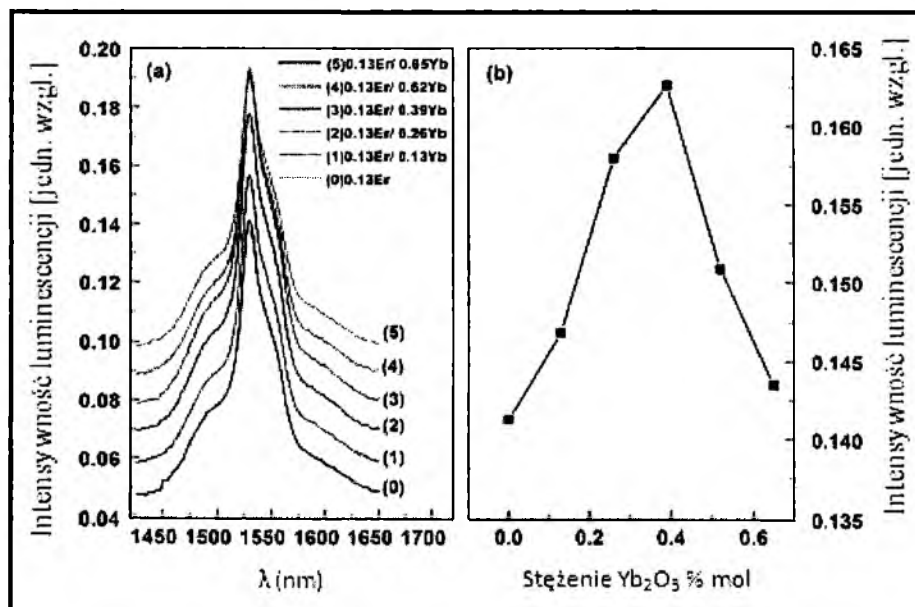
Rys.27. Widmo luminescencji szkła fosforanowo-antymonowego uzyskane podczas wzbudzenia diodą laserową o $\lambda_{exc} = 978$ nm [26].

Podczas wzbudzenia diodą laserową $\lambda_{wzb}=976$ nm, jony Yb³⁺ i Er³⁺ ulegają jednoczesnemu wzbudzeniu do poziomów $^2F_{5/2}$ i $^4I_{11/2}$ (rys. 28). Dzięki szerokiemu przekrojowi czynnemu na absorpcję w iterbie, poziom $^2F_{5/2}$ jest obsadzony w większym stopniu niż $^4I_{11/2}$ w erbie. Możliwy jest zatem rezonansowy transfer energii z iterbu do erbu. Wysoka wartość energii fononowej szkła fosforanowo-antymonowego (~ 1200 cm⁻¹) zwiększa prawdopodobieństwo relaksacji niepromienistej erbu ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$). Słaba absorpcja promieniowania pompy ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) dowodzi, że transfer energii $^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + ^4I_{15/2}(Er^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + ^4I_{11/2}(Er^{3+})$ jest dominującym procesem, prowadzącym do obsadzenia poziomu $^4I_{13/2}$, a wpływ transferu energii w przeciwnym kierunku tj. z erbu do iterbu, (BET- ang. *Back Energy Transfer*), może być zaniedbany [26].



Rys.28. Uproszczony diagram energetyczny i schemat transferu energii w szkle fosforanowo-antymonowym domieszkowanym podwójnie [26].

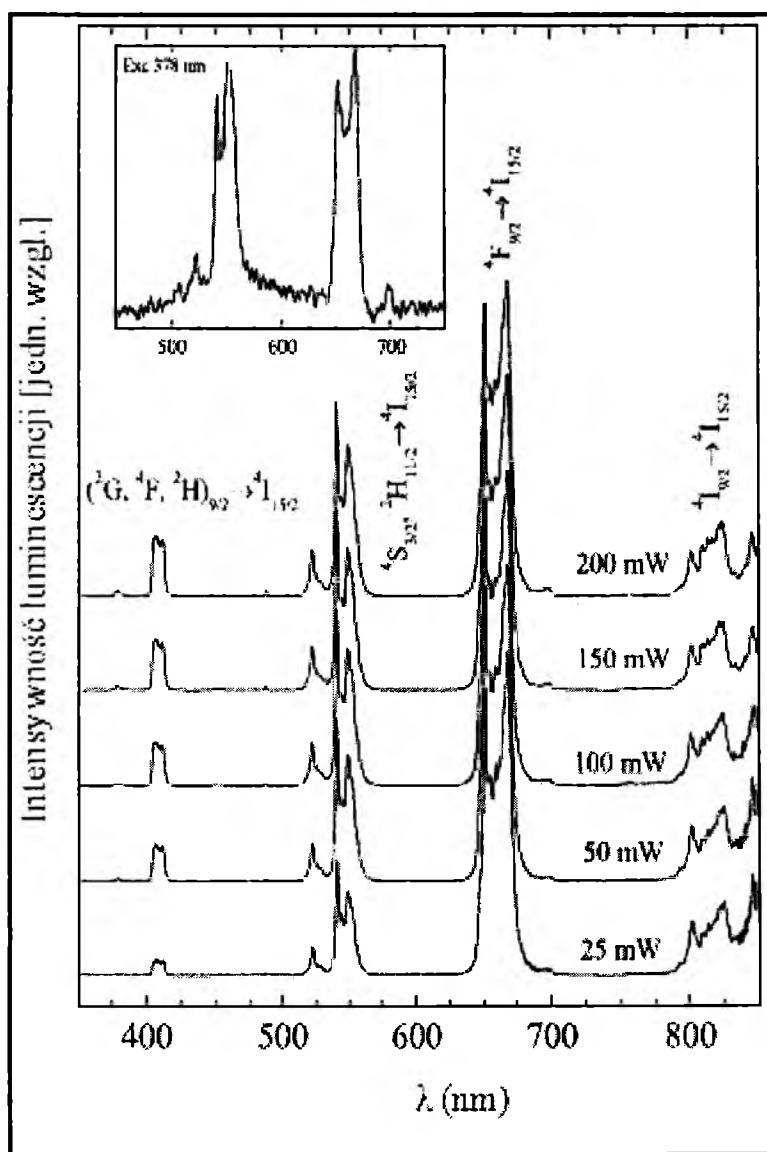
Na rysunku 29 pokazano widmo emisji w zakresie podczerwieni wieloskładnikowego szkła $15\text{BaO}-12\text{Ga}_2\text{O}_3-70\text{GeO}_2-(2.87-x)\text{La}_2\text{O}_3-0.13\text{Er}_2\text{O}_3-x\text{Yb}_2\text{O}_3$ ze zmienną zawartością iterbu, gdzie $x=0, 0.13, 0.26, 0.39, 0.52, 0.65 \text{ \%mol}$.



Rys. 29. a) widmo emisji Er^{3+} w $1.53 \mu\text{m}$, b) intensywność emisji w funkcji stężenia jonów Yb^{3+} [27].

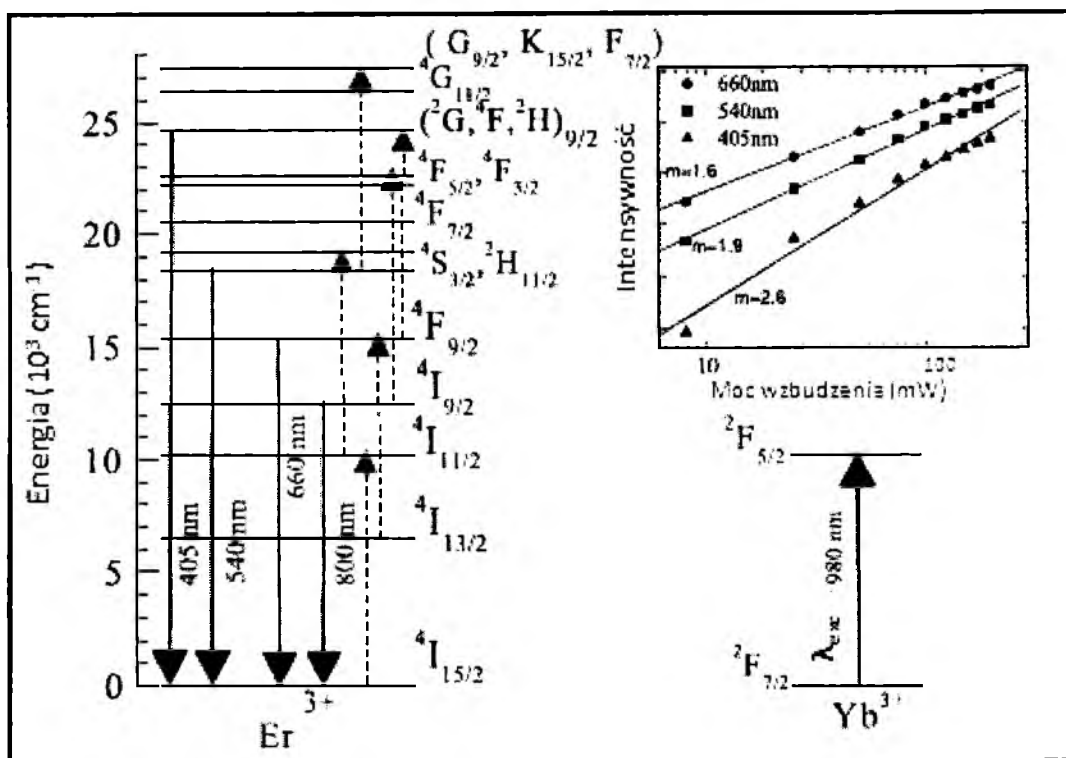
Intensywność luminescencji wzrasta monotonicznie do pewnej granicznej wartości stężenia iterbu. Wynika to ze zmniejszenia odległości między sąsiednimi jonami erbu i iterbu i bardziej wydajnego transferu energii między nimi [27].

W układach domieszkowanych podwójnie jonami erbu i iterbu także obserwujemy konkurencyjny proces konwersji w górę. W przypadku szkła krzemianowego o składzie $90\text{SiO}_2-10\text{PbF}_2-0,1\text{Er}^{3+}-0,3\text{Yb}^{3+}$ (%mol) widmo konwersji w górę otrzymano wzbudzając próbkę diodą laserową $\lambda = 980$ nm przy różnych mocach pompowania od 25 do 200 mW. Główne pasma emisji czerwonej i zielonej obserwowano przy 520, 540 i 660 nm [28]. Odpowiadające im przejścia to: $^4\text{S}_{3/2}(^2\text{H}_{11/2}) - ^4\text{I}_{15/2}$ i $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (rys. 30).



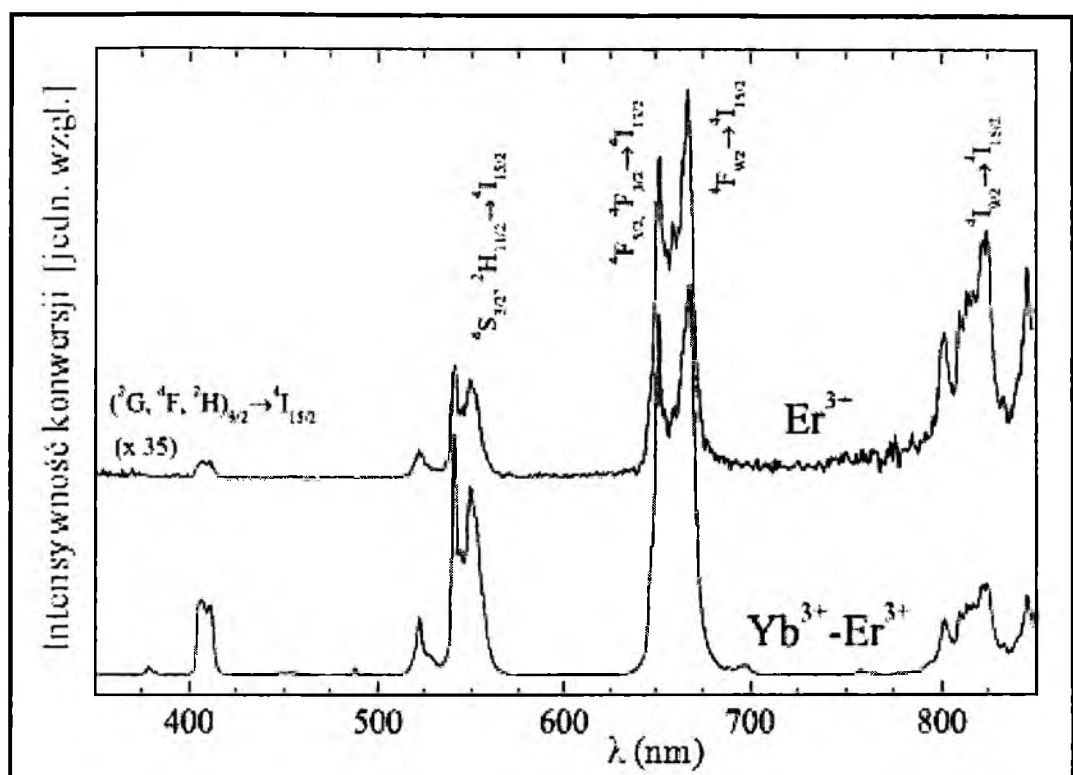
Rys.30. Widmo emisji dla układu $90\text{SiO}_2-10\text{PbF}_2$ z domieszką 0.1Er^{3+} i 0.3Yb^{3+} (%mol), uzyskane w temperaturze 400°C przy wzbudzeniu falą o długości 980 nm o mocy od 25 do 200 mW [28].

Jako że obszar przejścia ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$ Yb^{3+} pokrywa się z przejściem ${}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}$ Er^{3+} można osiągnąć efektywny mechanizm transferu energii wzbudzenia przy 978 nm. Na rysunku 31 przedstawiono schematy poziomów energetycznych Er^{3+} i Yb^{3+} , mechanizm konwersji w górę oraz zależność intensywności emisji w funkcji mocy wzbudzenia.

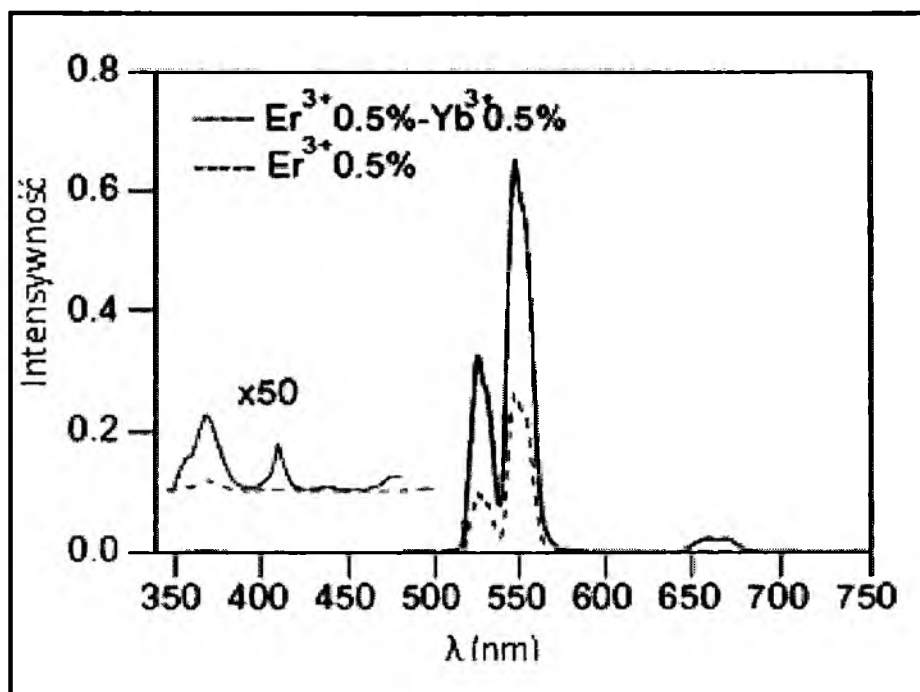


Rys.31. Schemat poziomów energetycznych Er^{3+} i Yb^{3+} . Mechanizm konwersji w górę. Zależność intensywności emisji od mocy wzbudzenia przy 980 nm [28].

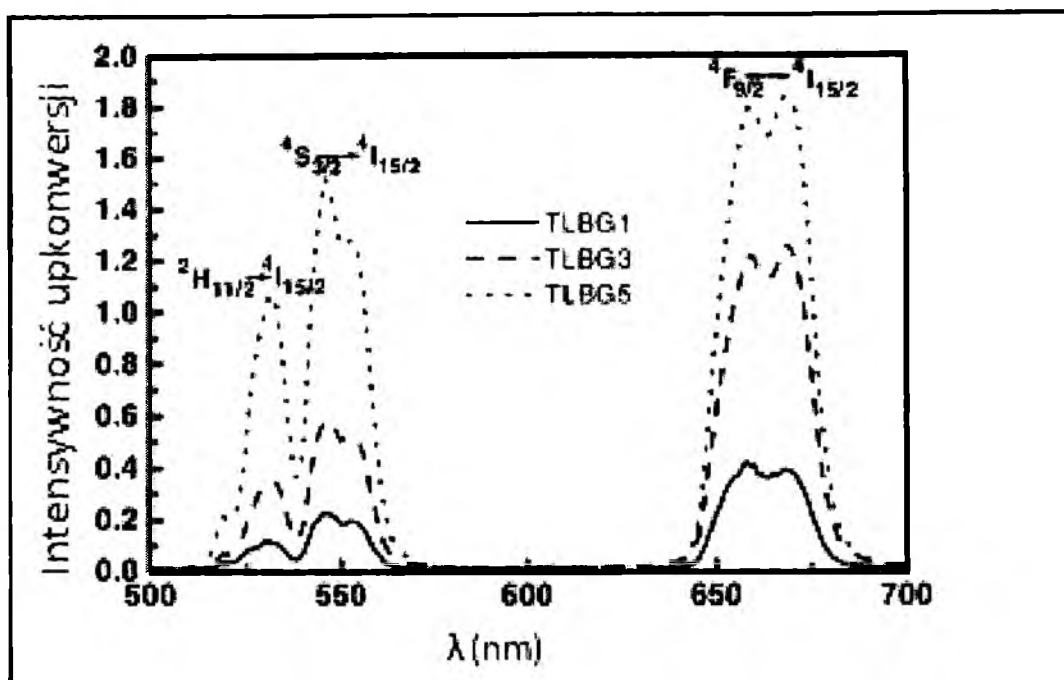
Dodatek iterbu do układów domieszkowanych jonami erbu zwiększa intensywność konwersji w górę 35-krotnie w porównaniu z pojedynczo domieszkowaną próbką, co widoczne jest w postaci znacznie większego przekroju czynnego na absorpcję Yb^{3+} przy 980 nm (rys. 32) [28]. Analogiczną zależność obserwujemy w przypadku szkieł germanianowych i tellurowych [29, 30]. Na rysunkach 33 i 34 przedstawiono widma wieloskładnikowych szkieł: germanianowo-ołowiowego $55\text{GeO}_2\text{-}25\text{PbO-}20\text{Nb}_2\text{O}_5$ oraz tellurowo-boranowego $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$.



Rys. 32. Widmo konwersji w górę dla szkła domieszkowanego pojedynczo jonami Er^{3+} oraz podwójnie jonami Er^{3+} i Yb^{3+} [28].



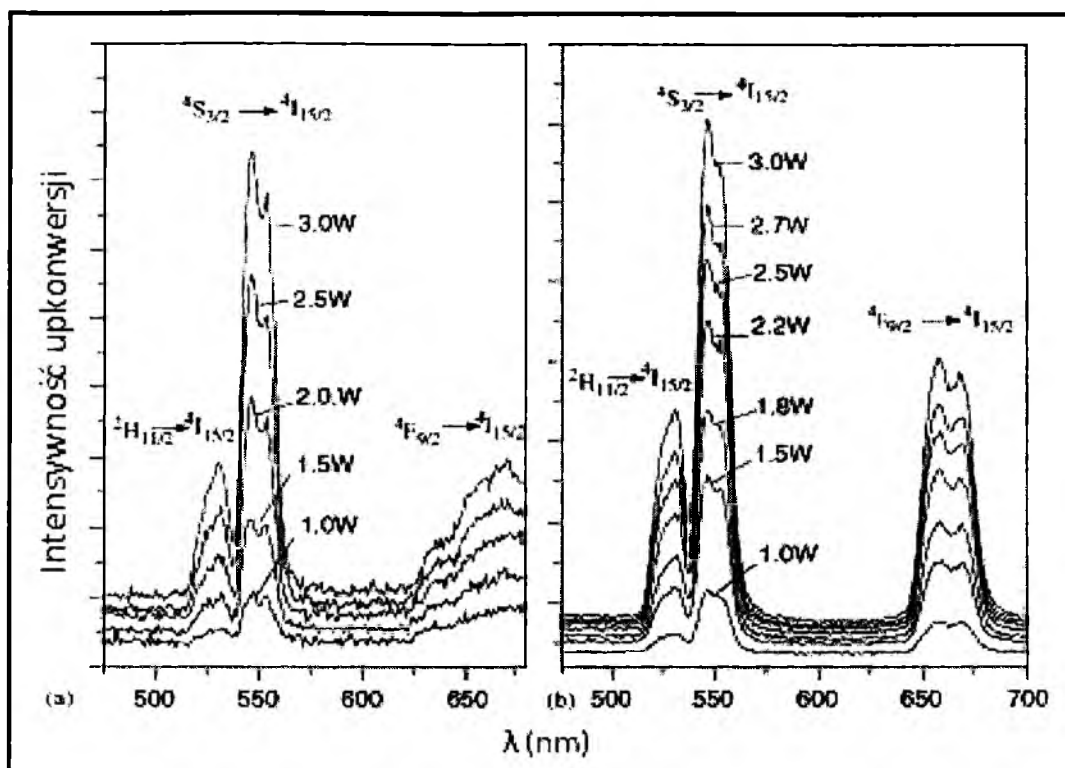
Rys.33. Widmo konwersji w górę Er^{3+} (0.5 %mol) i Er^{3+} (0.5 %mol)/ Yb^{3+} (0.5 %mol) w szkłe GPN podczas wzbudzenia przy 978 nm [29].



Rys. 34 Widmo konwersji w górę szkieł: TLGG1 $1.55 \cdot 10^{20}$ jonów $\text{Er}^{3+}/\text{cm}^3$
 TLBG3 $1.58 \cdot 10^{20}$ jonów $\text{Er}^{3+}/\text{cm}^3$; $6.16 \cdot 10^{20}$ jonów $\text{Yb}^{3+}/\text{cm}^3$
 TLBG5 $1.59 \cdot 10^{20}$ jonów $\text{Er}^{3+}/\text{cm}^3$; $14.1 \cdot 10^{20}$ jonów $\text{Yb}^{3+}/\text{cm}^3$ [30].

Dodatek drugiego aktywatora nie wywiera wpływu na zmianę kształtu pasma emisyjnego lub położenia maksimum emisji, ale znacznie zwiększa jego intensywność. Moc promieniowania z jaką pompujemy układ wywiera także wpływ na intensywność luminescencji. Na rysunku 35 przedstawiono widmo szkła tellurowo-ołowiowego $60\text{TeO}_2\text{-}20\text{ZnO-}5\text{Na}_2\text{O-}15\text{PbCl}_2\text{-}0.1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Yb}_2\text{O}_3$, gdzie: $x=0, 0.2, 0.5, 1, 2$, uzyskane w zakresie 400-750 nm podczas wzbudzenia promieniowaniem o mocy 1.0 - 3.0 W.

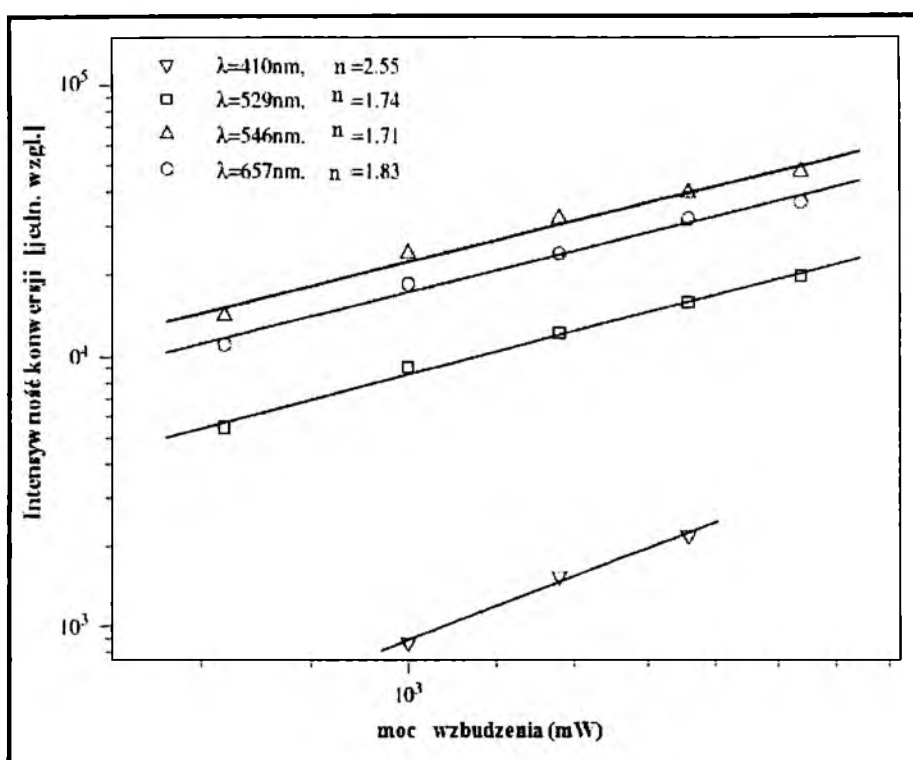
Zaobserwowano dwa intensywne pasma luminescencji zlokalizowane przy 529 i 546 nm oraz silną czerwoną emisję w 657 nm. Odpowiadają im poniższe przejścia energetyczne: $^2\text{H}_{11/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{7/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$. Słaba niebieska emisja pojawia się przy 410 nm. Nie zaobserwowano jej w przypadku szkieł krzemianowych i fosforanowych. Wraz ze wzrostem mocy pompowania rejestrowano wzrost intensywności zielonej emisji przy 546 nm.



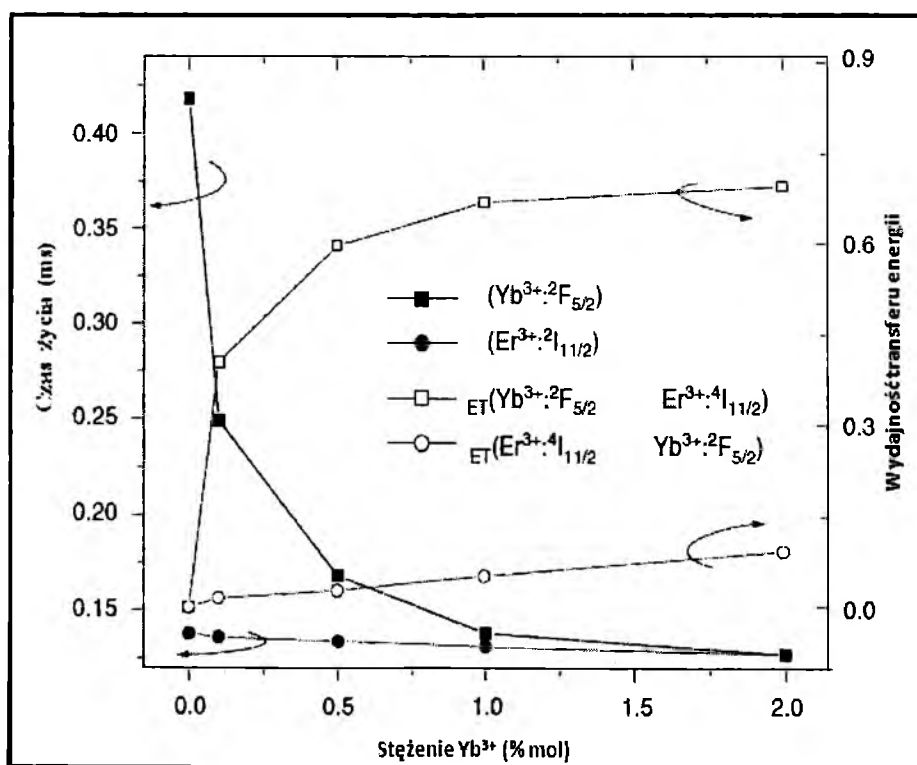
Rys.35. Widmo konwersji w górę w zakresie 450-700 nm, dla próbek domieszkowanych erbem podczas wzbudzenia 808 i 979 nm [31].

W przypadku pompowania linią 979 nm, intensywności obu pasm: zielonego w 546 i czerwonego w 657 nm wyraźnie wzrastały. Niewielki spadek intensywności zielonej i czerwonej emisji uzyskano podczas wzbudzenia w 978 nm. Z liniowej zależności intensywności konwersji w górę od mocy lasera pompującego, wynika, że współczynniki nachylenia prostej n wynoszą: 2.55, 1.74, 1.71 oraz 1.83 dla odpowiednio 410, 529, 546 i 657 nm, wskazując na 2-fotonowy charakter zielonej i czerwonej konwersji oraz 3-fotonowy w przypadku niebieskiej (rys.36).

Czas życia poziomu $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) maleje z 0.417 do 0.168 ms wraz ze wzrostem stężenia Yb^{3+} od 0 do 0.5 %mol. Transfer energii z iterbu do erbu rośnie w tym czasie od 0 do 60%. Dalszy wzrost stężenia Yb^{3+} powyżej 0.5 %mol powoduje zmniejszenie czasu życia poziomu z 0.168 do 0.128 ms, a wydajność transferu energii rośnie z 60 do 69% [31].



Rys.36. Zależność intensywności konwersji w górę od mocy lasera pompującego [31].

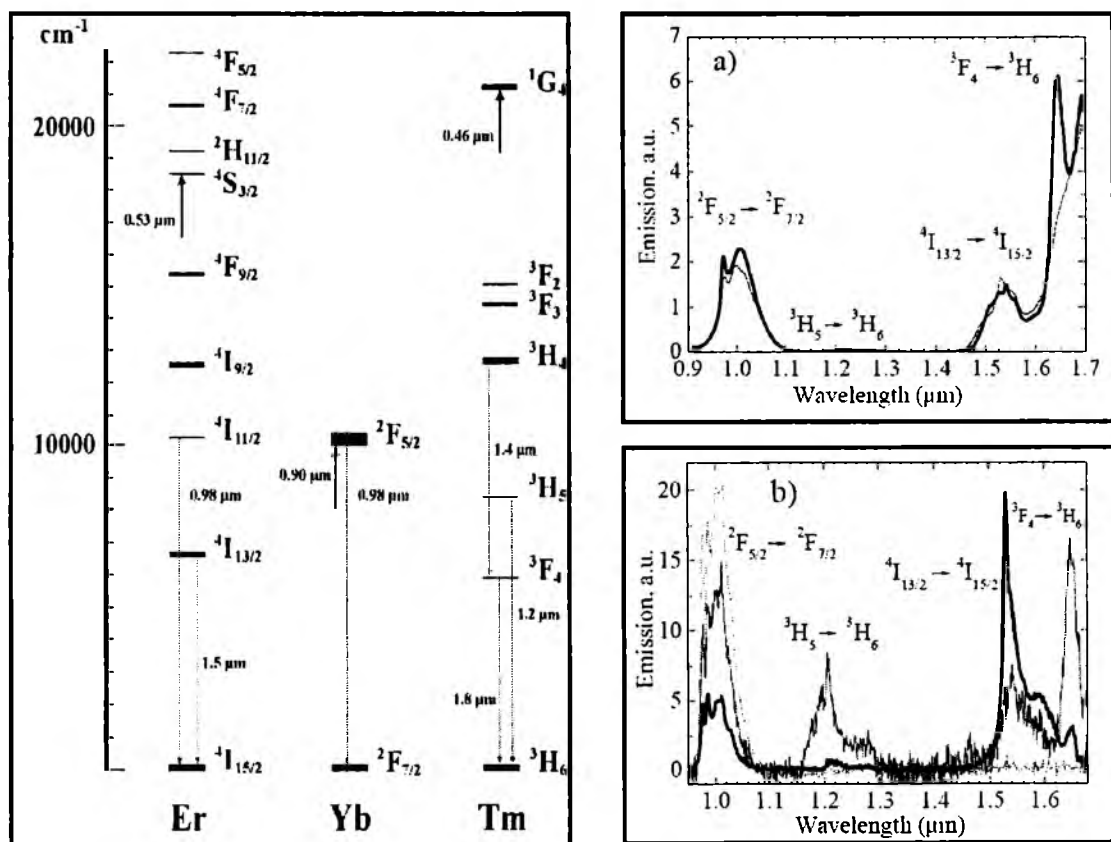


Rys. 37. Czasy życia oraz wydajność transferu energii podczas wzbudzenia w 978 nm [31].

2.3. Szkła nieorganiczne domieszkowane potrójnie jonami Er^{3+} - Yb^{3+} - Tm^{3+}

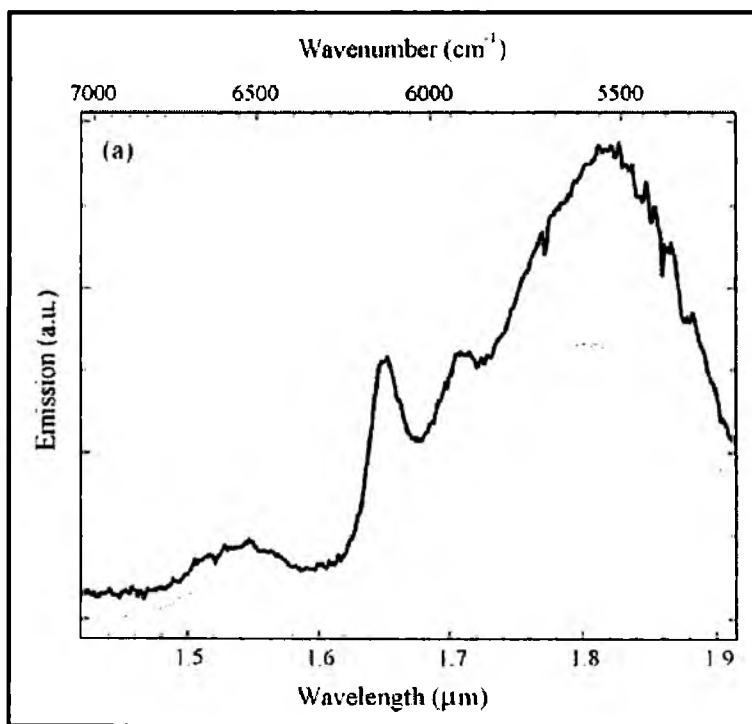
W przeciwieństwie do układów domieszkowanych pojedynczo jonami Er^{3+} i podwójnie Er^{3+} - Yb^{3+} , dane literaturowe dotyczące układów aktywowanych potrójnie Er^{3+} - Yb^{3+} - Tm^{3+} są nieliczne [32-37]. Dopiero od kilku lat obserwuje się wzrost zainteresowania układami potrójnie domieszkowanymi jonami lantanowców przede wszystkim ze względu na możliwość generacji światła białego. Jest to możliwe na drodze procesu konwersji w górę, ponieważ układ poziomów energetycznych jonów Er^{3+} i Tm^{3+} sprzyja detekcji pasm emisyjnych w zakresie czerwonym, zielonym i niebieskim podczas wzbudzenia Yb^{3+} diodą laserową emitującą promieniowanie o długości fali 975 nm.

Drugim konkurencyjnym procesem jest luminescencja w zakresie bliskiej podczerwieni. Literatura na ten temat jest bardzo znikoma [38, 39]. Wzbudzając w pasma absorpcyjne (a) jonów Yb^{3+} przy 900 nm, (b) jonów Er^{3+} przy 522 nm lub (c) jonów Tm^{3+} przy 463 nm, można zaobserwować emisję w zakresie bliskiej podczerwieni w tlenkowo-fluorkowych szklach krzemianowych przed i po wygrzewaniu w temperaturze pokojowej i $T = 77\text{K}$ [38].



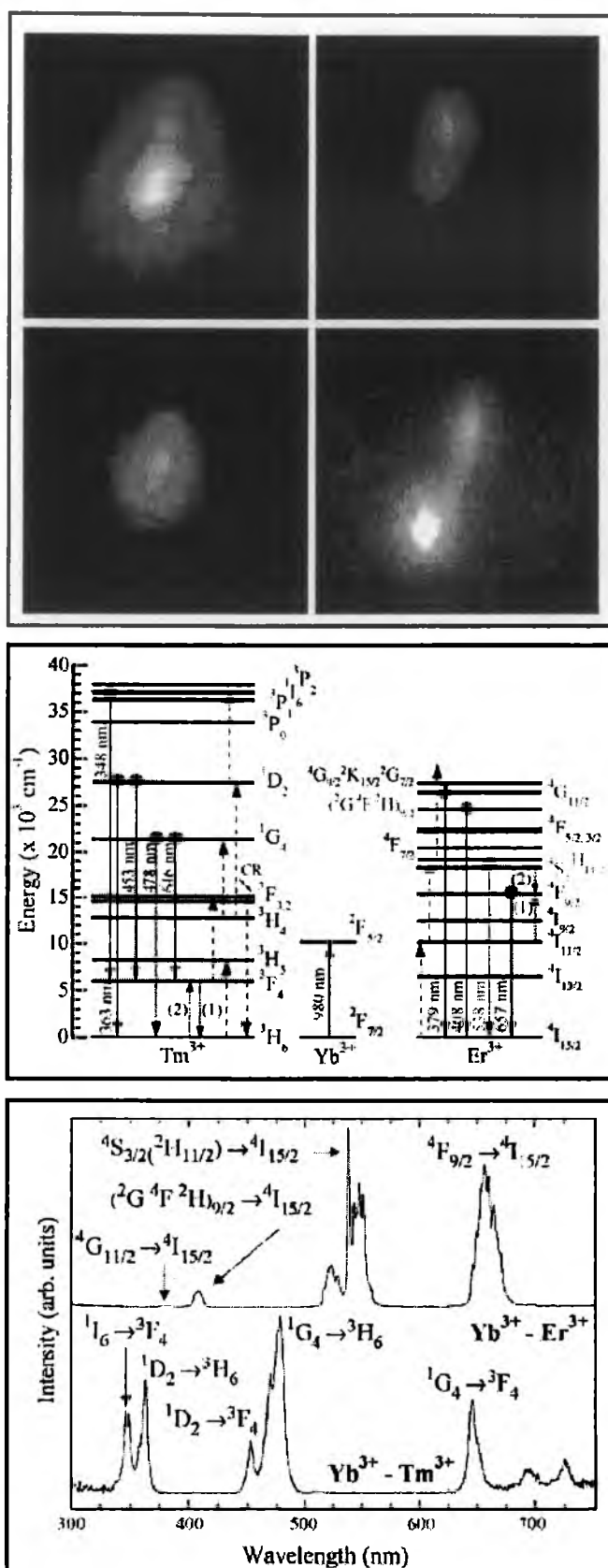
Rys. 38. Widma luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni w tlenkowo-fluorkowych szklach krzemianowych przed i po wygrzewaniu zarejestrowane w temperaturze pokojowej i $T = 77\text{K}$ [38].

Zaobserwowane pasma luminescencyjne związane są z przejściami $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}) przy $1\ \mu m$, $^3H_5 - ^3H_6$ (Tm^{3+}) przy $1.2\ \mu m$, $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ (Er^{3+}) przy $1.5\ \mu m$ i $^3F_4 - ^3H_6$ (Tm^{3+}) przy $1.8\ \mu m$, a ich intensywność ściśle zależy od temperatury, długości fali wzbudzenia oraz obróbki cieplnej wyjściowych szkieł (Rys. 38). Szczególnie podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} obserwuje się szerokopasmową emisję związaną z przejściami $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+} oraz $^3F_4 - ^3H_6$ jonów Tm^{3+} . Intensywność przejść emisyjnych wzrasta przy zastosowaniu kontrolowanych warunków czasu i temperatury wygrzewania wyjściowych szkieł (Rys. 39). Badania tego typu są istotne z punktu widzenia szerokopasmowych przestrajalnych materiałów laserowych emitujących promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni.

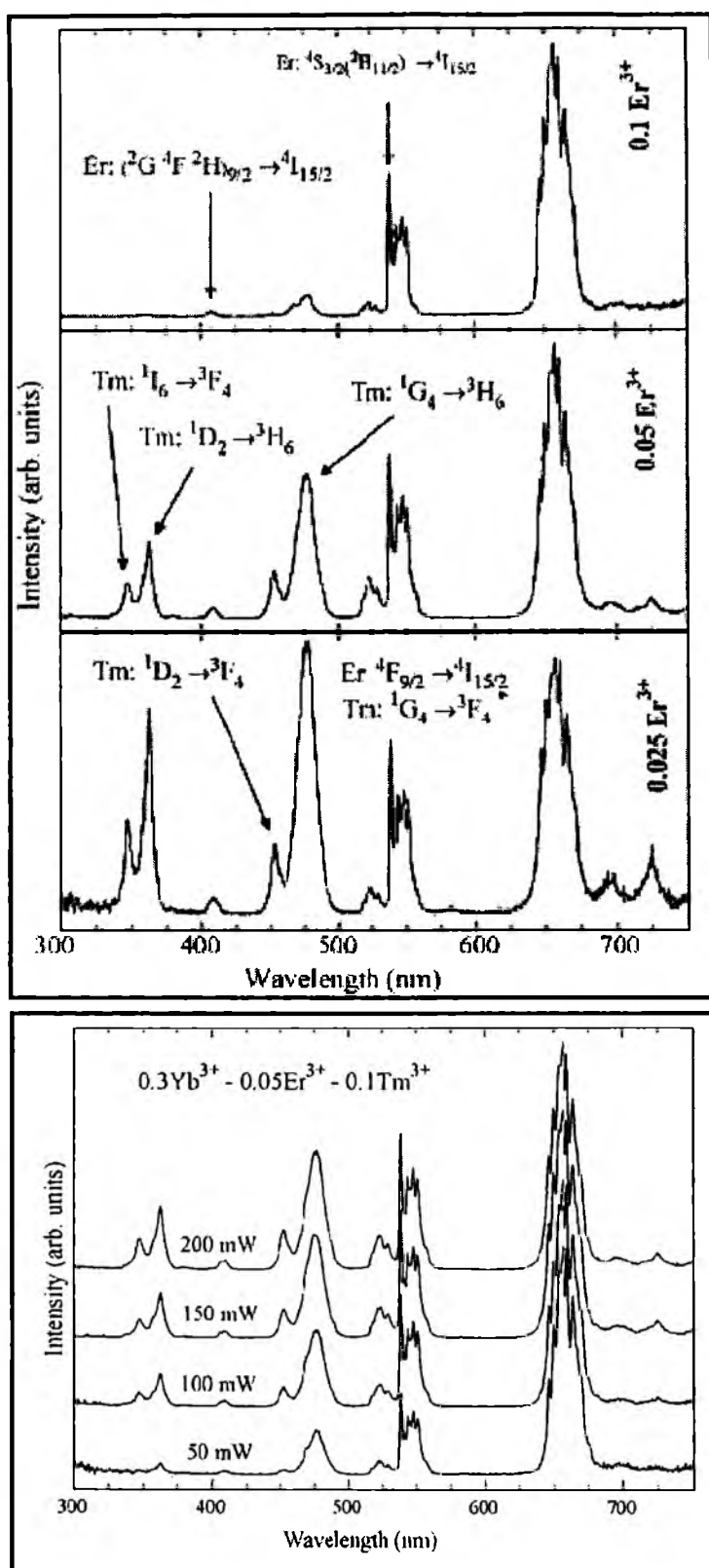


Rys. 39. Widma luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni w tlenkowo-fluorkowych szkiełach krzemianowych przed i po wygrzewaniu w zakresie $1.4 - 1.9\ \mu m$ [39].

Układy podwójnie aktywowane jonami lantanowców odpowiadają za emisję światła czerwonego i zielonego ($Yb^{3+} - Er^{3+}$) oraz niebieskiego ($Yb^{3+} - Tm^{3+}$). Nałożenie się tych trzech podstawowych barw umożliwia uzyskanie światła białego [40, 41], dlatego układy potrójnie aktywowane jonami $Yb^{3+} - Er^{3+} - Tm^{3+}$ wykazujące pasma emisyjne w zakresie czerwonym ($^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ Er^{3+}), zielonym ($^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ Er^{3+}) i niebieskim ($^1G_4 - ^3H_6$ Tm^{3+}) są ważne dla fotoniki (Rys. 40, 41).



Rys. 40. Konwersja w górę w zol-żelowych szklach krzemianowych aktywowanych podwójnie Er^{3+} - Yb^{3+} i Tm^{3+} - Yb^{3+} [40]. W górnej części zamieszczono zdjęcia emisji czerwonej, zielonej, niebieskiej i białej otrzymanej w nanokryształach Y_2O_3 zawierających jony lantanowców [41].



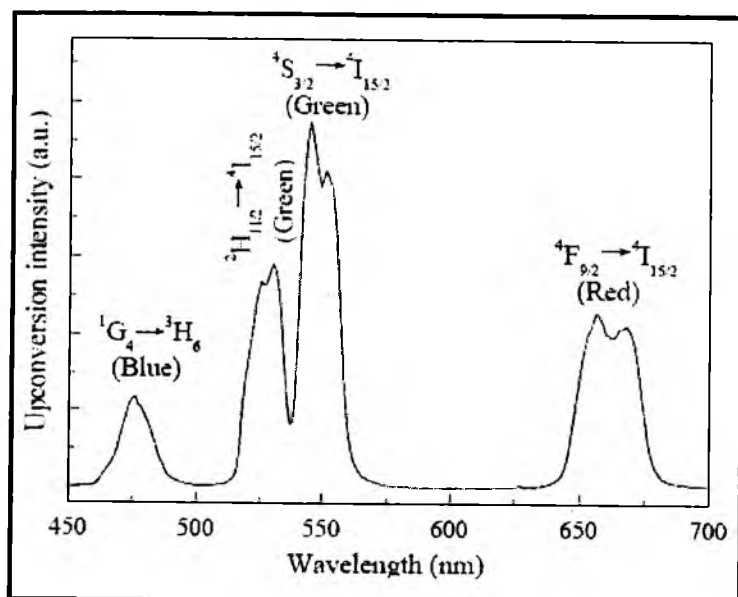
Rys. 41. Konwersja w górę w zol-żelowych szklach krzemianowych aktywowanych potrójnie jonami Er^{3+} - Yb^{3+} - Tm^{3+} w funkcji stężenia jonów Er^{3+} i mocy pompowania [40].

Podczas wzbudzenia diodą laserową emitującą promieniowanie o długości fali 975 nm, zostaje obsadzony poziom $^2F_{5/2}$ Yb^{3+} . W pierwszym etapie energia wzbudzenia zostaje przekazana w sposób (a) rezonansowy do stanu $^4I_{11/2}$ jonów Er^{3+} oraz (b) nierezonansowy do stanu 3H_5 Tm^{3+} . W drugim etapie zostaje obsadzony poziom $^4S_{3/2}$ jonów Er^{3+} , z którego obserwuje się zieloną emisję związaną z przejściem do poziomu podstawowego $^4I_{15/2}$. Proces ten ma charakter 2-fotonowy. Kiedy stężenie jonów Er^{3+} jest dostatecznie wysokie, zostaje obsadzony poziom $^4F_{9/2}$ Er^{3+} w wyniku procesów relaksacji krzyżowej i obserwuje się czerwoną emisję związaną z przejściem $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$. Te zagadnienia zostały omówione dokładnie przy charakterystyce szkieł podwójnie domieszkowanych jonami Er^{3+} i Yb^{3+} .

W przypadku jonów Tm^{3+} obserwujemy trzy etapy tego procesu. Po przekazaniu energii wzbudzenia w sposób nierezonansowy od jonów Yb^{3+} (stan $^2F_{5/2}$) do jonów Tm^{3+} (stan 3H_5) następuje szybka niepromienista relaksacja do stanu 3F_4 ze względu na małą przerwę energetyczną występującą między tymi stanami. W drugim etapie zostają obsadzone blisko siebie leżące poziomy $^3F_{2,3}$ jonów Tm^{3+} . Odległość między stanami $^3F_{2,3}$ a stanem niżej leżącym 3H_4 jest na tyle mała, aby doprowadzić do niepromienistego przekazania energii wzbudzenia i obsadzenia poziomu 3H_4 Tm^{3+} . W trzecim etapie zostaje obsadzony stan 1G_4 , z którego obserwuje się niebieską emisję związaną z przejściem do stanu podstawowego 3H_6 jonów Tm^{3+} . W przypadku, gdy stężenie Tm^{3+} jest relatywnie wysokie, obserwuje się przejścia emisyjne z niżej leżących stanów $^3F_{2,3}$ i 3H_4 obsadzonych na drodze relaksacji krzyżowej. Przejścia emisyjnego $^1G_4 - ^3H_6$ jonów Tm^{3+} podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} nie obserwuje się w szklach ołowiowo-boranowych ze względu na silne drgania między atomami boru i tlenu. Zachodzi jedynie dwustopniowa konwersja w górę. Dowodem jest obecność pasma emisyjnego w zakresie bliskiej podczerwieni przy około 800 nm, związanego z przejściem $^3H_4 - ^3H_6$ Tm^{3+} [42].

Badania przeprowadzone dla mieszanych tlenkowo-fluorkowych szkieł krzemianowych otrzymanych metodą zol-żel jednoznacznie wskazują, że intensywność pasm emisyjnych w zakresie czerwonym ($^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ Er^{3+}), zielonym ($^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ Er^{3+}) oraz niebieskim ($^1G_4 - ^3H_6$ Tm^{3+}) zależą między innymi od stężenia jonów Er^{3+} i mocy pompowania [40].

Literatura dotycząca konwersji promieniowania podczerwonego na światło białe w szklach nieorganicznych aktywowanych potrójnie jonami $Yb^{3+} - Er^{3+} - Tm^{3+}$ jest bardzo uboga. Oprócz wyżej przedstawionego układu krzemianowego, proces konwersji w górę prowadzący do emisji światła białego zaobserwowano także w tlenkowo-halogenkowych szklach tellurowych [43], co pokazuje rysunek 42.



Rys. 42. Konwersja w górę w tlenkowo-halogenkowych szklach tellurowych aktywowanych potrójnie jonami Er^{3+} - Yb^{3+} - Tm^{3+} [43].

3. Cel i zakres pracy

W odróżnieniu od innych układów optycznych (np. szkieł fluorkowych), materiały boranowe należą do ośrodków słabo emitujących światło w zakresie podczerwonym, ze względu na relatywnie wysokie wartości drgań własnych matrycy. Są one powodem znacznego udziału przejść niepromienistych w relaksacji stanów wzbudzonych jonów Er^{3+} . Przy wzbudzeniu poziomu $^4\text{S}_{3/2}$ następuje szybka niepromienista relaksacja do stanu $^4\text{I}_{13/2}$, z którego obserwuje się zwykle słabo intensywną emisję przy $1.5\text{ }\mu\text{m}$ odpowiadającą przejściu $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonu Er^{3+} , lub nie obserwuje się tego przejścia w zakresie bliskiej podczerwieni. Konwersja promieniowania podczerwonego na światło widzialne (zielone i/lub czerwone w przypadku jonów Er^{3+}) nie zachodzi wcale. Wprowadzenie tlenku metalu ciężkiego (PbO) do matrycy boranowej obniża drgania matrycy i powoduje wzrost intensywności linii emisyjnej, a ich wielkości są ściśle uzależnione od stosunku $\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$ w składzie szkła. Wyniki badań spektroskopowych dla szkieł ołowiowo-boranowych wykazały dość intensywną luminescencję w zakresie bliskiej podczerwieni porównywalną z szkłem fluorkowym na bazie InF_3 , o czym świadczą przybliżone wartości przekrojów czynnych na emisję wymuszoną otrzymane dla obydwu układów [16]. Jedyna różnica widoczna jest w wartościach czasów życia górnego stanu laserowego $^4\text{I}_{13/2}$; o rząd wyższa dla układu fluorkowego. W tabeli 2 przedstawiono wybrane parametry radiacyjne dla przejścia $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym w porównaniu z innymi układami optycznymi [44]. Szereg parametrów spektroskopowych jonów lantanowców decyduje o możliwości zastosowania danej matrycy szklistej w optoelektronice (lasery, światłowody optyczne). Są to między innymi: maksimum pasma emisji λ_p , szerokość połówkowa pasma emisji $\Delta\lambda$, obliczony promienisty τ_{rad} (z teorii Judda-Ofelta) i zmierzony τ_m czas życia poziomu wzbudzonego, wydajność kwantowa poziomu wzbudzonego $\eta = \tau_m/\tau_{\text{rad}}$, przekrój czynny na emisję wymuszoną σ_{em} , iloczyn $\sigma_{\text{em}} \times \tau_m$ wpływający na próg pompowania przy generowaniu akcji laserowej.

Tabela 2. Parametry radiacyjne dla przejścia laserowego $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda = 1.5\mu\text{m}$) jonów Er^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym i innych układach optycznych [44].

Szkło	$\sigma_{\text{em}} (\times 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\tau_m [\text{ms}]$	n
Ge-Ga-S	1.05	2.9	2.15
ZBLAN	0.58	9.0	1.50
4PB	0.90	1.7	2.27
krzemianowe	0.44	1.2	1.46
fluorindowe	0.52	4.67	1.50
$\text{PbO-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	0.46	0.99	2.20
$\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$	0.44	0.44	1.92

W prezentowanej rozprawie ograniczono się głównie do dwóch ważnych parametrów spektroskopowych: szerokości pasma emisyjnego i czasu życia poziomu wzbudzonego. Szerokość spektralna pasma emisyjnego jest niezwykle istotna z punktu widzenia zastosowania badanych układów szklistych do budowy szerokopasmowych laserów przestrzajalnych. Stosunkowo długi czas życia stanu wzbudzonego lantanowca jest korzystny z punktu widzenia inwersji obsadzeń. Obydwa parametry, chociaż nie jedyne są bardzo ważne w technice laserowej i światłowodowej.

Ze względu na stosunkowo krótki czas życia górnego stanu laserowego $^4I_{13/2}$ jonu Er^{3+} , zaproponowano modyfikację szkła na bazie $PbO-B_2O_3$ poprzez wprowadzenie halogenków ołowiu PbX_2 ($X = F, Cl, Br$), dobór stężenia PbF_2 oraz zastąpienie B_2O_3 przez inne szkłotwórcze tlenki niemetalu lub metali (P_2O_5, SiO_2, GeO_2). Ze względów praktycznych badania ograniczono do dwóch procesów: luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni przy około $1.5 \mu m$ mającej zastosowanie w tzw. trzecim oknie telekomunikacyjnym oraz konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne.

Celem pracy jest synteza i zbadanie właściwości optycznych nowych aktywnych szkieł nieorganicznych domieszkowanych pojedynczo jonami Er^{3+} , podwójnie jonami $Er^{3+}-Yb^{3+}$ oraz potrójnie jonami $Er^{3+}-Yb^{3+}-Tm^{3+}$ do zastosowań w optoelektronice, jako ośrodków wykazujących luminescencję w bliskiej podczerwieni i umożliwiających konwersję promieniowania podczerwonego na światło widzialne.

Zakres pracy obejmuje:

- syntezę wybranych szkieł nieorganicznych aktywowanych jonami Er^{3+} , Er^{3+} i Yb^{3+} oraz Er^{3+} , Yb^{3+} i Tm^{3+} ,
- analizę spektroskopową widm emisyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni dla szkieł domieszkowanych pojedynczo jonami Er^{3+} , podwójnie jonami $Er^{3+}-Yb^{3+}$ oraz potrójnie jonami $Er^{3+}-Yb^{3+}-Tm^{3+}$,
- analizę spektroskopową procesów konwersji w górę dla szkieł domieszkowanych pojedynczo jonami Er^{3+} , podwójnie jonami $Er^{3+}-Yb^{3+}$ oraz potrójnie jonami $Er^{3+}-Yb^{3+}-Tm^{3+}$,
- zbadanie procesów przeniesienia energii wzbudzenia od jonów iterbu do jonów erbu i/lub tulu oraz ustalenie mechanizmu procesu konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne.

4. Wyniki badań i ich dyskusja

4.1. Synteza szkieł i metodyka badawcza

Opracowano szczegółowo cykl technologiczny syntezy szkieł nieorganicznych na bazie metali ciężkich aktywowanych (a) pojedynczo jonami Er^{3+} , (b) podwójnie Er^{3+} - Yb^{3+} oraz (c) potrójnie Er^{3+} - Yb^{3+} - Tm^{3+} , z przeznaczeniem do zastosowań luminescencyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni i procesów konwersji w górę. Przeprowadzono liczne eksperymenty, które pozwoliły na dobór optymalnych parametrów syntezy (temperatura topienia, temperatura wylewania, temperatura formy odlewniczej) i składu chemicznego.

Technologia otrzymywania szkieł tlenkowych jest stosunkowo prosta. Do syntezy szkieł optycznych zastosowano surowce o bardzo wysokim stopniu czystości. Składniki topiono w tyglach korundowych, w piecach elektrycznych w atmosferze powietrza. Przed przystąpieniem do wytopu, naważki bardzo dokładnie ucierano w moździerzu agatowym w celu uzyskania dużej jednorodności i przesypywano do tygla. W zależności od składu, próbki topiono w piecu w temperaturach $900 \div 1100^{\circ}\text{C}$ przez $0.5 \div 1$ godziny. Po stopieniu próbki wylewano na powietrzu do podgrzanej (do temperatury 300°C), mosiężnej formy i powoli studzono do temperatury otoczenia. Otrzymano płytki szkła o grubości 1-2 mm.

Opisaną powyżej procedurę otrzymywania szkieł tlenkowych powtórzono również dla wszystkich badanych układów w warunkach, w jakich otrzymuje się mieszane układy tlenkowo-fluorkowe czy fluorkowe, to znaczy w tyglu platynowym i w specjalnej komorze zapewniającej syntezę w atmosferze ochronnej. Otrzymane wyniki badań nie potwierdziły żadnych różnic wynikających z dwóch różnych warunków wytopu szkieł tlenkowych, z wyjątkiem szkieł na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ ze względu na silnie higroskopijny charakter pięciotlenku fosforu. Z tego względu do analizy spektroskopowej wybrano jedynie próbki otrzymane w warunkach beztlenowych.

Otrzymano układy tlenkowe na bazie $\text{PbO-XO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{Ge}$ lub Si) oraz układy na bazie $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-Ga}_2\text{O}_3$ i $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Powyższe układy domieszkowano pojedynczo jonami Er^{3+} . Trzeci składnik Ga_2O_3 pełni rolę stabilizatora szkła. Wybrane składy chemiczne otrzymanych szkieł tlenkowych na bazie metali ciężkich pojedynczo aktywowanych jonami Er^{3+} przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Zestawy szkieł tlenkowych pojedynczo aktywowanych jonami Er^{3+} .

(a) układy ołowiowo-germanianowe (w % mol)

PbO	GeO ₂	Ga ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
45	45	9.75	0.25
45	45	9.50	0.50
45	45	9.00	1.00
45	45	8.50	1.50

(b) układy ołowiowo-krzemianowe (w % mol)

PbO	SiO ₂	Ga ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
45	45	9.75	0.25
45	45	9.50	0.50
45	45	9.00	1.00
45	45	8.50	1.50

(c) układy ołowiowo-fosforanowe (w % mol)

PbO	P ₂ O ₅	Ga ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
45	45	9.75	0.25
45	45	9.50	0.50
45	45	9.00	1.00
45	45	8.50	1.50

(d) układy ołowiowo-boranowe (w % mol)

PbO	B ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
45	45	9.75	0.25
45	45	9.50	0.50
45	45	9.00	1.00
45	45	8.50	1.50

Otrzymano cztery w pełni amorficzne, transparentne układy na bazie PbO-GeO₂-Ga₂O₃, PbO-SiO₂-Ga₂O₃, PbO-P₂O₅-Ga₂O₃ (z wyjątkiem próbek aktywowanych erbem, które zawierały fazę krystaliczną GaPO₄) i PbO-B₂O₃-Ga₂O₃ aktywowane pojedynczo Er^{3+} oraz zbadano i porównano ich właściwości spektroskopowe. Wyselekcjonowano cztery układy PbO-GeO₂-Ga₂O₃, PbO-SiO₂-Ga₂O₃, PbO-P₂O₅-Ga₂O₃ i PbO-B₂O₃-Ga₂O₃ do podwójnego domieszkowania jonami lantanowców i dalszych badań spektroskopowych związanych z przekazywaniem energii wzbudzenia od Yb^{3+} do Er^{3+} oraz procesami konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne. W tabeli 4 przedstawiono wybrane składy chemiczne otrzymanych szkieł tlenkowych na bazie metali ciężkich podwójnie aktywowanych jonami Er^{3+} i Yb^{3+} .

Tabela 4. Zestawy szkieł tlenkowych podwójnie aktywowanych jonami Er^{3+} i Yb^{3+} .

(a) układy ołowiowo-germanianowe (w % mol)

PbO	GeO ₂	Ga ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
45	45	3.5	5	1.5
45	45	4	5	1
45	45	4.5	5	0.5

(b) układy ołowiowo-krzemianowe (w % mol)

PbO	SiO ₂	Ga ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
45	45	3.5	5	1.5
45	45	4	5	1
45	45	4.5	5	0.5

(c) układy ołowiowo-fosforanowe (w % mol)

PbO	P ₂ O ₅	Ga ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
45	45	4	5	1

(d) układy ołowiowo-boranowe (w % mol)

PbO	B ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
45	45	4	5	1

Otrzymano w pełni amorficzne i transparentne próbki szkieł podwójnie aktywowanych jonami lantanowców, z wyjątkiem układu ołowiowo-fosforanowego domieszkowanego jonami Yb^{3+} i Er^{3+} (zawiera fazę krystaliczną GaPO_4), co jedynie potwierdza wcześniejsze wyniki rentgenowskiej analizy fazowej otrzymane dla tego samego układu pojedynczo domieszkowanego jonami Er^{3+} .

Szczegółowe badania wykazały obecność transferu energii wzbudzenia od Yb^{3+} do Er^{3+} , lecz procesy konwersji w górę jonów Er^{3+} zaobserwowano jedynie w dwóch układach: ołowiowo-germanianowym i ołowiowo-krzemianowym podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} diodą laserową w zakresie bliskiej podczerwieni. W pozostałych dwóch układach ołowiowo-fosforanowym i ołowiowo-boranowym nie zaobserwowano tego procesu, to jest emisji światła zielonego i/lub czerwonego.

Wobec powyższego, potrójne aktywowanie jonami Yb^{3+} - Er^{3+} - Tm^{3+} w celu uzyskania materiałów generujących światło białe zastosowano jedynie w dwóch układach na bazie $\text{PbO-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ i $\text{PbO-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Uzyskano w pełni amorficzne i transparentne próbki szkieł. Wybrane składy chemiczne szkieł tlenkowych na bazie metali ciężkich potrójnie aktywowanych jonami lantanowców zamieszczono w tabeli 5.

Tabela 5. Zestawy szkieł tlenkowych potrójnie aktywowanych jonami Er^{3+} - Yb^{3+} - Tm^{3+} .

(a) układy ołowiowo-germanianowe (w % mol)

PbO	GeO ₂	Ga ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃
45	45	3	5	1.5	0.5
45	45	2	5	1.5	1.5
45	45	4	5	0.5	0.5
45	45	3	5	0.5	1.5

(b) układy ołowiowo-krzemianowe (w % mol)

PbO	SiO ₂	Ga ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃
45	45	3	5	1.5	0.5
45	45	2	5	1.5	1.5
45	45	4	5	0.5	0.5
45	45	3	5	0.5	1.5

W przeciwieństwie do układów tlenkowych, szkła tlenkowo-halogenkowe wymagają stosowania szczególnych warunków syntezy ze względu na dużą lotność halogenku w czasie topienia oraz bardzo dużą skłonność stopu do krystalizacji. Ze względu na bardzo dużą reaktywność i higroskopijność składnika halogenkowego (fluorku, chlorku lub bromku ołowiu), niezwykle istotne jest nie tylko wstępne odwodnienie surowców prowadzone w czasie ich produkcji, ale również zabezpieczenie warunków bezwodnych w trakcie całego procesu syntezy szkieł. Konieczne jest zapewnienie szczególnych warunków w trakcie przygotowania naważek zestawu surowcowego, mieszania składników wyjściowych przed syntezą oraz w czasie wytopów, w sposób uniemożliwiający kontakt z atmosferą, co mogłoby doprowadzić do powierzchniowej sorpcji wody. Wszystkie wysiłki skoncentrowano na zabezpieczeniu bezwodnych warunków w trakcie syntezy poprzez całkowite odizolowanie od zewnętrznych warunków atmosferycznych i pochodzących stąd zanieczyszczeń.

W tym celu użyto dwie komory rękawicowe do pracy w atmosferach ochronnych. Pozwoliło to na przezwycięzenie tych trudności technologicznych, które wynikają z bardzo silnej tendencji halogenków do hydratacji. Komora preparatowa wyposażona w instalację argonową umożliwiła wykonanie naważek w atmosferze ochronnej. Druga komora wyposażona również w instalację argonową służyła do wytopu mieszanych szkieł tlenkowo-halogenkowych. Ze względu na silną higroskopijność halogenków, kontrola temperatury i wilgotności w komorze odbywała się za pomocą higrometru z wbudowanym termometrem. Duża reaktywność i lotność halogenków wymusiła konieczność stosowania tygli z przykrywką wykonanych z materiałów (platyny z dodatkiem irydu), które nie wejdą w reakcje ze stopem. Wytopy przeprowadzano w piecu w ciągłym przedmuchu argonu.

Syntezę mieszanych szkieł tlenkowo-halogenkowych prowadzono w specjalnej komorze przystosowanej do otrzymywania materiałów z silnie higroskopijnych związków. Przed przystąpieniem do wytopów komorę osuszano i przedmuchiowano argonem. Wstępnie przygotowany zestaw poszczególnych składników wyjściowych wsypywano do platynowego tygla, przykrywano pokrywką i umieszczano w piecu. Zestawy topiono w temperaturach $900 \div 1100^{\circ}\text{C}$ przez $0.5 \div 1$ godziny, w ciągłym przedmuchu czystego argonu w celu całkowitego wyeliminowania dostępu tlenu. Następnie stopioną masę wylewano do mosiężnej formy, podgrzanej do temperatury 300°C w celu wyeliminowania naprężeń cieplnych, a następnie powoli studzono do temperatury pokojowej.

Częściowe lub całkowite zastąpienie tlenku przez halogenek ołowiu wpływa znacznie na zwiększenie udziału przejść promienistych z poziomów wzbudzonych jonów lantanowców, dlatego opisaną powyżej procedurę zastosowano przede wszystkim do otrzymania mieszanych tlenkowo-halogenkowych szkieł ołowiowo-germanianowych i ołowiowo-krzemianowych w celu wzmocnienia procesów konwersji w górę oraz szkieł ołowiowo-boranowych w celu zwiększenia czasów życia poziomów wzbudzonych Er^{3+} .

Zsyntezowano mieszane tlenkowo-halogenkowe szkła ołowiowo-boranowe pojedynczo aktywowane Er^{3+} oparte na układzie $\text{PbX}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{F, Cl, Br}$) oraz szkła oparte na układzie $\text{PbX}_2\text{-PbO-YO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{F, Cl; Y} = \text{Ge, Si}$). Syntezę mieszanych szkieł tlenkowo-halogenkowych podwójnie i potrójnie aktywowanych jonami lantanowców ograniczono do dwóch układów ołowiowo-germanianowych oraz ołowiowo-krzemianowych opartych na bazie $\text{PbX}_2\text{-PbO-YO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (gdzie: $\text{X} = \text{F, Cl}$ lub Br ; $\text{Y} = \text{Ge}$ lub Si ; $\text{Ln} = \text{Er}$ i/lub Tm), wykazujących procesy konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne. Wybrane zestawy mieszanych szkieł tlenkowo-halogenkowych podano w tabelach 6 - 8.

Tabela 6. Zestawy tlenkowo-halogenkowych szkieł ołowiowo-germanianowych oraz ołowiowo-krzemianowych pojedynczo aktywowanych jonami Er^{3+} .

PbX_2 $\text{X} = \text{F, Cl}$	PbO	YO_2 $\text{Y} = \text{Ge, Si}$	Ga_2O_3	Er_2O_3
9	36	45	$9 \div 9.75$	$0.25 \div 1$
18	27	45	$9 \div 9.75$	$0.25 \div 1$
36	9	45	$9 \div 9.75$	$0.25 \div 1$
45	-	45	$9 \div 9.75$	$0.25 \div 1$

Tabela 7. Zestawy tlenkowo-halogenkowych szkielełowiowo-germanianowych oraz ołowiowo-krzemianowych (a) podwójnie i (b) potrójnie aktywowanych lantanowcami.

(a)

PbX ₂ X = F, Cl	PbO	YO ₂ Y = Ge, Si	Ga ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Ln ₂ O ₃ Ln = Er, Tm
9	36	45	4.5	5	0.5
45	-	45	4.5	5	0.5

(b)

PbX ₂ X = F, Cl	PbO	YO ₂ Y = Ge, Si	Ga ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃
9	36	45	3	5	1.5	0.5
9	36	45	2	5	1.5	1.5
45	-	45	4	5	0.5	0.5
45	-	45	3	5	0.5	1.5

Tabela 8. Składy chemiczne tlenkowo-halogenkowych szkielełowiowo-boranowych aktywowanych jonami Er³⁺.

(a) szkła tlenkowo-fluorkowe

Skład chemiczny [% wag]					
PbF ₂	B ₂ O ₃	PbO	Al ₂ O ₃	WO ₃	Er ₂ O ₃ *
-	18	72	6	3	1
9	18	63	6	3	1
18	18	54	6	3	1
36	18	36	6	3	1
54	18	18	6	3	1
72	18	-	6	3	1

*Er₂O₃ lub ErF₃

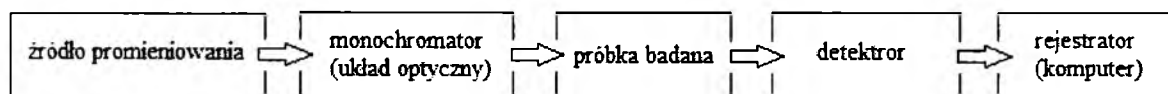
(b)szkła tlenkowo-chlorkowe

Skład chemiczny [% wag]					
PbCl ₂	B ₂ O ₃	PbO	Al ₂ O ₃	WO ₃	Ln ₂ O ₃
-	18	72	6	3	1
9	18	63	6	3	1
18	18	54	6	3	1
36	18	36	6	3	1
54	18	18	6	3	1
72	18	-	6	3	1

(c) szkła tlenkowo-bromkowe

Skład chemiczny [% wag]					
PbBr ₂	B ₂ O ₃	PbO	Al ₂ O ₃	WO ₃	Ln ₂ O ₃
-	18	72	6	3	1
9	18	63	6	3	1
18	18	54	6	3	1
36	18	36	6	3	1
54	18	18	6	3	1
72	18	-	6	3	1

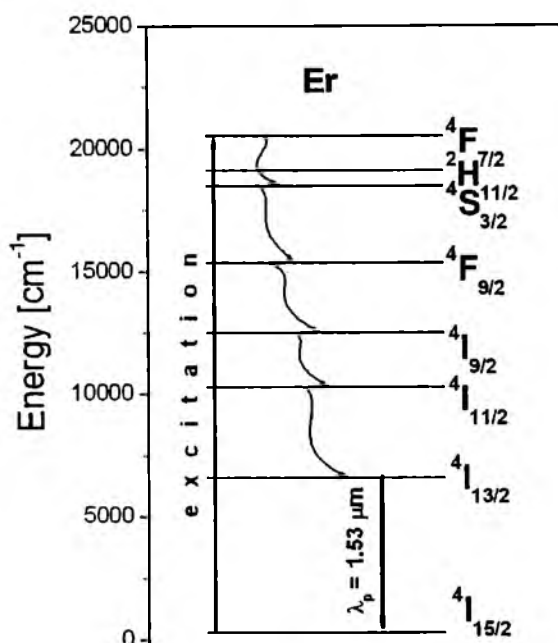
Do rejestracji widm emisyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni oraz procesów konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne użyto układu optycznego składającego się z źródła promieniowania, monochromatora, detektora i rejestratora, co schematycznie przedstawiono poniżej.



Jako źródło wzbudzenia użyto diodę laserową emitującą promieniowanie podczerwone o długości fali 975 nm. Zastosowano 1-metrowy monochromator oraz fotopowielacz o charakterystyce widmowej S-20 lub detektor InGaAs w zależności od zakresu spektralnego. Sygnał z detektora podawany był na układ całkujący Stanford SRS 250, a po uśrednieniu w formie cyfrowej trafiał do komputera, gdzie zapisywano widma luminescencji. Krzywe zaniku luminescencji zarejestrowano przy pomocy oscyloskopu Tektronix TDS 3052. Rozdzielczość widm emisyjnych wynosiła ± 0.1 nm. Krzywe zaniku luminescencji zarejestrowano z dokładnością ± 1 μ s. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

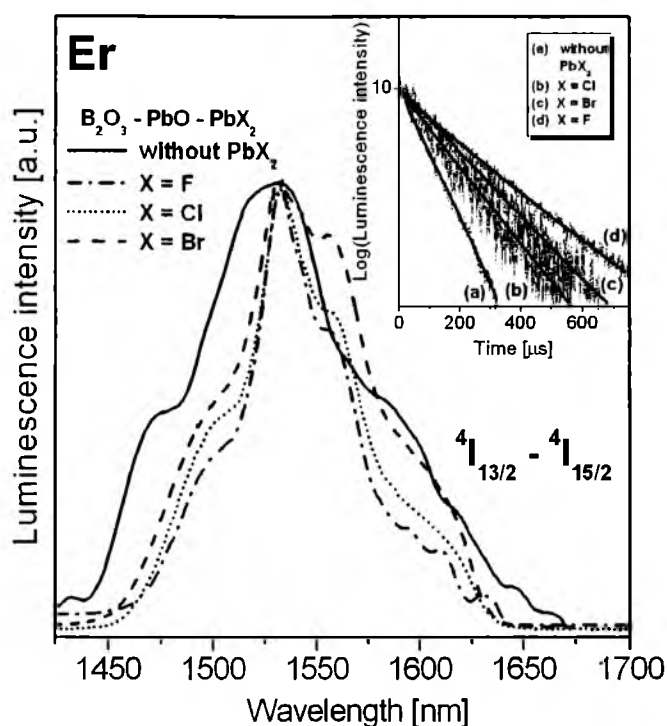
4.2. Luminescencja w zakresie bliskiej podczerwieni

Struktura poziomów energetycznych trójwartościowych jonów Er^{3+} umożliwia generowanie światła laserowego w zakresie bliskiej podczerwieni przy około 1500 nm (tzw. trzecie okno telekomunikacyjne) oraz przetwarzanie promieniowania podczerwonego na światło widzialne. W odróżnieniu od wieloskładnikowych szkieł fluorkowych na bazie InF_3 [45], w szklach ołowiowo-boranowych nie obserwuje się linii emisyjnych z wyższych poziomów wzbudzonych Er^{3+} , ze względu na relatywnie wysokie wartości drgań własnych matrycy. Są one powodem znacznego udziału przejść niepromienistych w relaksacji stanów wzbudzonych jonów Er^{3+} . Przy wzbudzeniu poziomu $^4\text{S}_{3/2}$ następuje szybka niepromienista relaksacja do poziomu $^4\text{I}_{13/2}$, z którego obserwuje się emisję przy 1.5 μm odpowiadającą głównemu przejściu laserowemu $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2} \text{Er}^{3+}$ (Rys. 43).

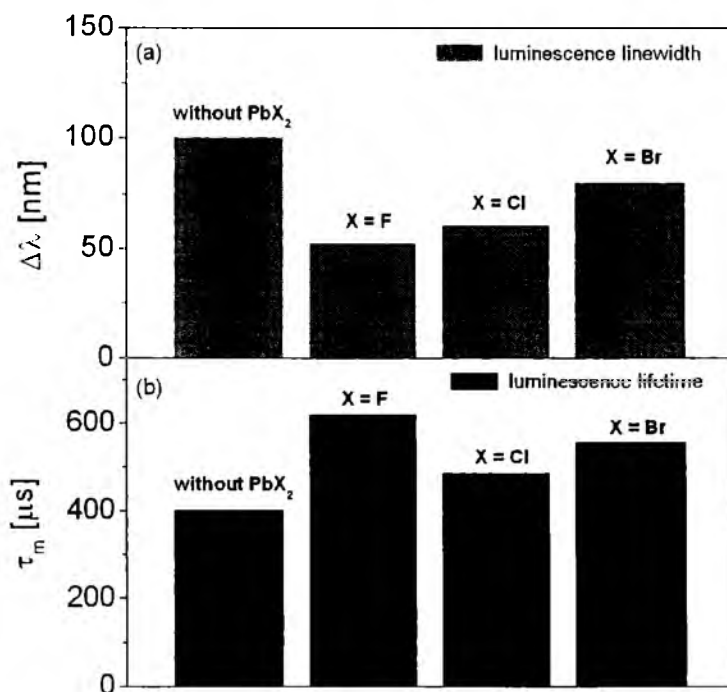


Rys. 43. Schemat poziomów energetycznych jonów Er^{3+} .

Przeprowadzono badania luminescencyjne w zakresie bliskiej podczerwieni złożonych tlenkowo-halogenkowych szkieł ołowiowo-boranowych aktywowanych jonami Er^{3+} . Rysunek 44 przedstawia widma luminescencji, które odpowiadają przejściu $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} w szklach ołowiowo-boranowych zawierających PbO i PbX_2 (gdzie X oznacza F, Cl lub Br). Parametry spektroskopowe takie jak szerokość spektralna pasma i czas życia poziomu wzbudzonego w funkcji rodzaju halogenku ołowiu schematycznie przedstawiono na rysunku 45.



Rys. 44. Widma luminescencji Er^{3+} w szklach tlenkowo-halogenkowych. W prawym górnym rogu przedstawiono krzywe zaniku luminescencji z poziomu $^4I_{13/2}$ Er^{3+} w funkcji PbX_2 .



Rys. 45. Zależność szerokości spektralnej i czasu życia poziomu $^4I_{13/2}$ Er^{3+} w funkcji PbX_2 .

Szerokość linii emisyjnej przejścia $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+} w tlenkowo-halogenkowych szklach na bazie $B_2O_3 - PbO - PbX_2$ maleje w kierunku $Br \rightarrow Cl \rightarrow F$ (Rys. 45). Szerokości spektralne pasma erbu dla szkieł zawierających PbX_2 są zdecydowanie mniejsze niż uzyskana wartość dla analogicznego szkła tlenkowego na bazie $B_2O_3 - PbO$ ($\Delta\lambda$ przekracza 100 nm). Parametr ten jest istotny z punktu widzenia zastosowania badanych układów szklistych do budowy szerokopasmowych laserów przestrajalnych [46]. W prawym górnym rogu rysunku 44 przedstawiono krzywe zaniku luminescencji ze stanu $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} w szklach zawierających halogenek ołowiu PbX_2 . We wszystkich przypadkach, czas życia poziomu $^4I_{13/2}$ Er^{3+} rośnie, kiedy PbO jest częściowo zastąpiony przez PbX_2 . Największą wartość czasu życia stanu $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} uzyskano dla szkła zawierającego fluorek ołowiu PbF_2 , co oznacza, że jony fluorkowe mają niezwykle znaczenie dla wydłużenia czasu życia luminescencji jonów lantanowców. Warto w tym miejscu podkreślić, że nominalny skład próbek szkieł może różnić się nieznacznie od składu rzeczywistego ze względu na ubytek jonów halogenkowych X (gdzie $X = F, Cl, Br$) w trakcie trwania syntezy zgodnie z poniższą reakcją:



Badania analityczne przeprowadzone dla mieszanych tlenkowo-halogenkowych układów tellurowych i germanianowych wykazały ubytek jonów halogenkowych: chlorkowych [47] i fluorkowych [48]. Najnowsze badania przeprowadzone dla tlenkowo-fluorkowych szkieł krzemianowych wykazały również, że ubytek fluoru zwiększa się ze wzrostem nominalnego stężenia PbF_2 [49]. W celu zminimalizowania ubytku PbX_2 , zaleca się stosowanie relatywnie małych stężeń składników fluorkowych lub halogenkowych (chlorkowych, bromkowych) w mieszanych układach tlenkowo-halogenkowych. W związku z powyższym, stężenie halogenku ołowiu PbX_2 ograniczono do 9% wagowych dla większości badanych próbek. Badania spektroskopowe przeprowadzone dla próbek szkieł tlenkowo-halogenkowych z zawartością 9% wagowych PbX_2 wykazały zmiany wokół najbliższego otoczenia jonów Er^{3+} [46, 50]. Częściowe zastąpienie PbO przez PbX_2 ($X = F, Cl, Br$) spowodowało redukcję szerokości pasma emisyjnego związanego z głównym przejściem laserowym $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ w podczerwieni przy $\lambda = 1.5 \mu m$ w kierunku $Br \rightarrow Cl \rightarrow F$ oraz wydłużenie czasu życia luminescencji pochodzącej z poziomu $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} . Uzyskane wyniki są zgodne z wcześniejszymi przewidywaniami, ponieważ elektroujemność anionów ($Br - 2.8, Cl - 3.0, F - 4.0$) oraz jonowy charakter wiązania rośnie w kierunku $Br \rightarrow Cl \rightarrow F$. Jest to również ewidentny dowód spektroskopowy na to,

że otoczenie wokół domieszki optycznie aktywnej (jonów lantanowców) zmieniło się w wyniku zastąpienia tlenu przez odpowiedni halogenek ołowiu.

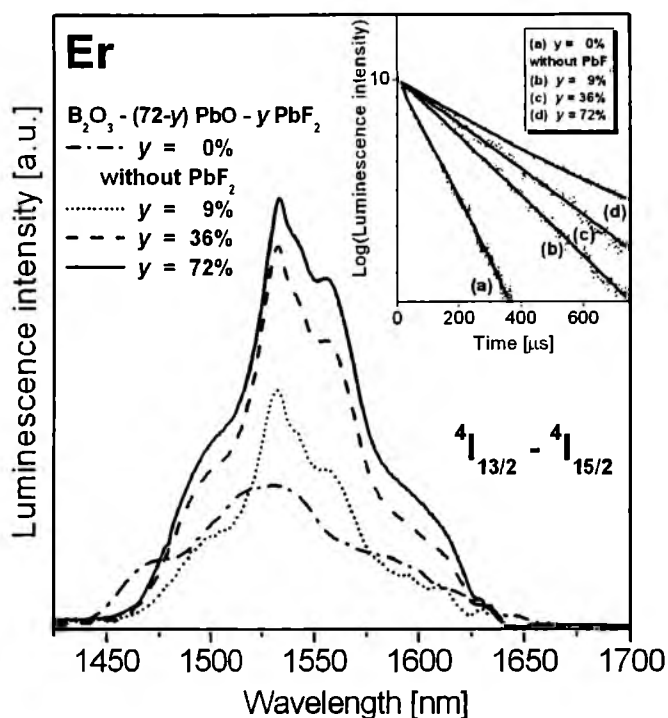
Całkowicie odmienną sytuację zaobserwowano dla tych samych matryc szklistych, ale różniących się domieszką optycznie aktywną (Nd^{3+}). W tabeli 9 porównano wybrane parametry spektroskopowe wyznaczone dla głównych przejść laserowych w podczerwieni $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2} \text{Nd}^{3+}$ przy $1.06 \mu\text{m}$ oraz $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2} \text{Er}^{3+}$ przy $1.5 \mu\text{m}$ w funkcji halogenku ołowiu PbX_2 . Przejścia te mają istotne praktyczne znaczenie ze względu na zastosowania w technice laserowej i światłowodowej. Analizując parametry spektroskopowe wyznaczone dla jonów lantanowców w mieszanych szklach tlenkowo-halogenkowych można stwierdzić, że różnią się istotnie dla Nd^{3+} i Er^{3+} w funkcji PbX_2 . Szerokość linii emisyjnej głównego przejścia laserowego $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2}$ jonów Nd^{3+} przy $1.06 \mu\text{m}$ oraz czas życia górnego poziomu $^4\text{F}_{3/2}$ słabo zależą od rodzaju wprowadzonego halogenku ołowiu PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) do szkła na bazie $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ [51].

Tabela 9. Wybrane parametry spektroskopowe (λ_p , $\Delta\lambda$, τ_m) dla głównych przejść laserowych $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2} \text{Nd}^{3+}$ oraz $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2} \text{Er}^{3+}$ w szklach ołowiowo-boranowych zawierających 9% PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ lub Br). Dla porównania podano parametry dla szkła tlenkowego.

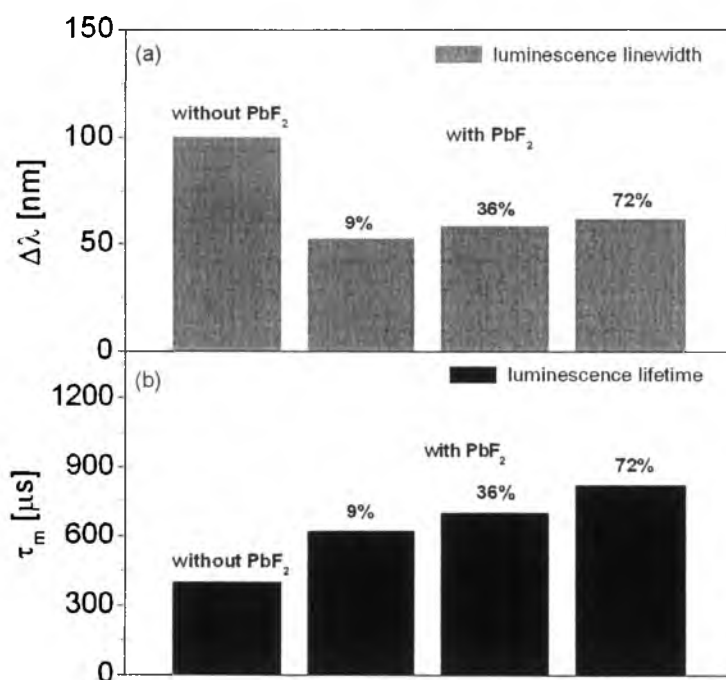
9% PbX_2	Nd^{3+}			Er^{3+}		
	$^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{11/2}$			$^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$		
	λ_p [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	τ_m [μs]	λ_p [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	τ_m [μs]
(*)	1061	28.0	86	1531.0	100.5	400
X = F	1061	28.5	85	1531.5	52.5	600
X = Cl	1064	30.0	87	1532.5	60.5	435
X = Br	1063	29.0	83	1533.0	80.0	545

(*) szkło tlenkowe na bazie $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

Reasumując, wprowadzenie halogenku ołowiu PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ lub Br) do szkła boranowego znacznie zmienia bezpośrednie otoczenie (sferę koordynacyjną) wokół domieszki optycznie aktywnej (jonów lantanowca). Elektroujemność anionów ($\text{Br} = 2.8$, $\text{Cl} = 3.0$, $\text{F} = 4.0$) oraz jonowy charakter wiązania rośnie w kierunku $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$. Konsekwencją spektroskopową jest redukcja szerokości linii spektralnej i wzrost czasu życia poziomu wzbudzonego jonu lantanowca. Efekty te są bardziej widoczne dla jonów Er^{3+} niż Nd^{3+} . Szkła boranowe zawierające fluorek ołowiu wykazują najdłuższe czasy życia stanów wzbudzonych jonów Er^{3+} , dlatego przeprowadzono dalsze badania tych układów w funkcji stężenia PbF_2 (rys. 46, 47).



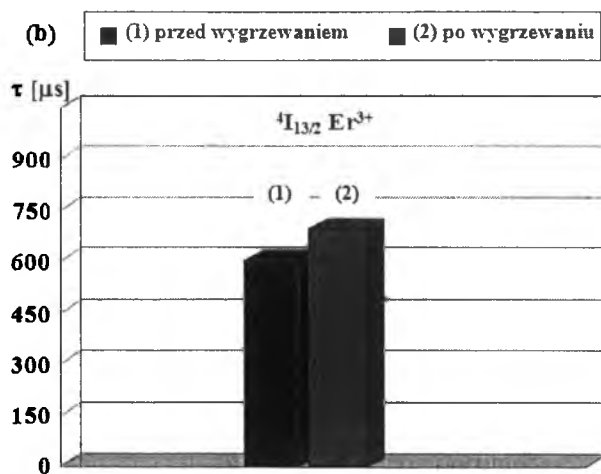
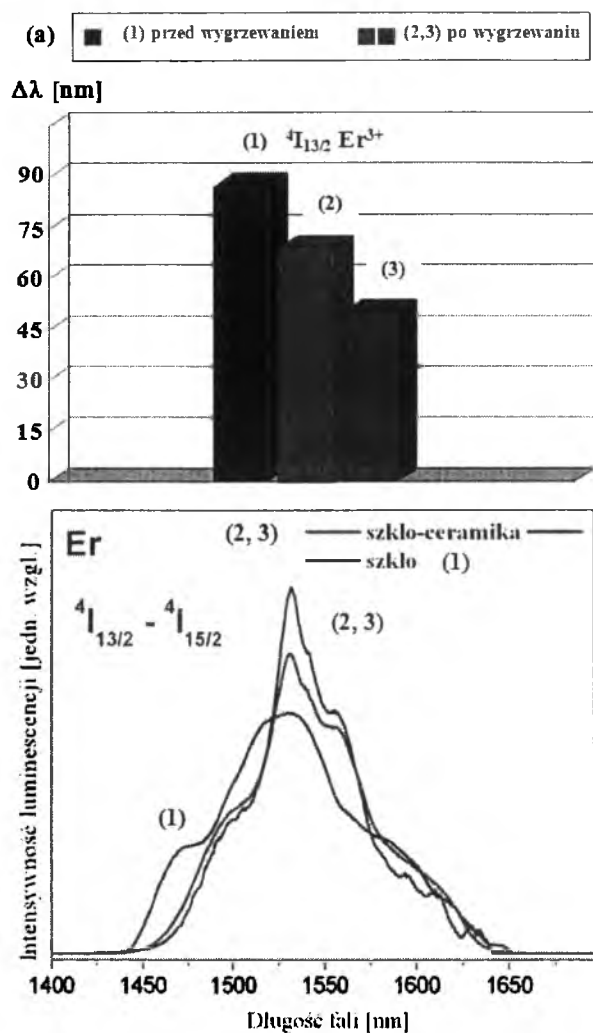
Rys. 46. Widma luminescencji Er^{3+} w szklach tlenkowo-fluorkowych. W prawym górnym rogu przedstawiono krzywe zaniku luminescencji z poziomu $^4I_{13/2}$ Er^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 .



Rys. 47. Zależność szerokości spektralnej i czasu życia poziomu $^4I_{13/2}$ Er^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 .

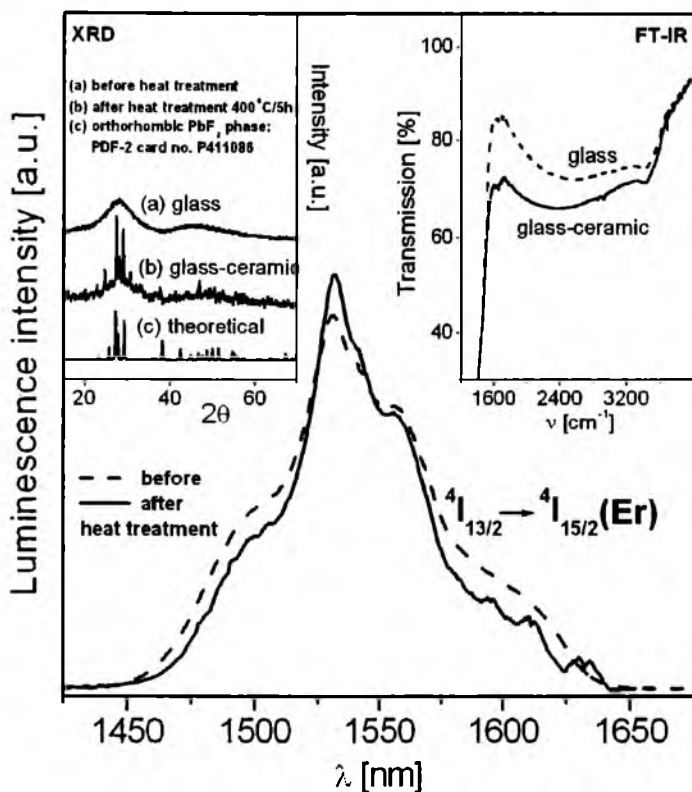
Rysunek 46 przedstawia widma luminescencji jonów Er^{3+} w szklach, w których PbO został zastąpiony przez PbF_2 . Przeprowadzono szczegółowe badania kinetyki zaniku luminescencji z poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 . W górnym prawym rogu przedstawiono krzywe zaniku luminescencji z poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} w funkcji stężenia PbF_2 . Parametry spektroskopowe takie jak szerokość spektralna pasma i czas życia poziomu wzbudzonego w funkcji stężenia PbF_2 schematycznie przedstawiono na rysunku 47. Intensywność pasma luminescencji oraz czas życia stanu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} monotonicznie wzrasta wraz ze wzrostem stężenia PbF_2 w składzie szkła [52]. Całkowite zastąpienie PbO przez PbF_2 powoduje dwukrotne wydłużenie czasu zaniku luminescencji (z 400 μs do 820 μs) z poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} . Czas zaniku luminescencji może ulec dalszemu wydłużeniu w wyniku zastosowania procesu obróbki cieplnej wyjściowych szkieł tlenkowo-fluorkowych. Podjęto taką próbę w kolejnym etapie badań tych układów. Obróbka cieplna tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-boranowych przyczyniła się do powstania transparentnych materiałów typu szkło-ceramika, w których stwierdzono obecność kryształów PbF_2 o strukturze rombowej, w przeciwieństwie do układów na bazie $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2$ aktywowanych jonami Er^{3+} [53] i Tm^{3+} [54] oraz układów na bazie $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ [55], zawierających kryształy PbF_2 o strukturze regularnej.

Kontrolowana krystalizacja szkieł spowodowała przejście ze stanu szklistego do układu szklano-ceramicznego. W wyniku wygrzewania wyjściowych szkieł czas życia poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} nieznacznie wzrasta, jednak stopień tych zmian jest znacznie większy dla czasów życia stanów wzbudzonych lantanowców w układach ołowiowo-germanianowym i ołowiowo-tellurowym o mniejszej energii fononowej ($\hbar\nu_{\text{Ge-O}} \cong \hbar\nu_{\text{Te-O}} \sim 750 \text{ cm}^{-1}$) niż w ołowiowo-boranowym układzie charakteryzującym się znaczną energią drgań między atomami boru i tlenu ($\hbar\nu_{\text{B-O}} \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$). Zmienia się również szerokość i intensywność linii spektralnej. Przejście z układu szklistego do układu typu szkło-ceramika powoduje częściowe uporządkowanie struktury bliskiego zasięgu wokół domieszki optycznie aktywnej [56]. Zawężenie linii spektralnej i wzrost jej intensywności (widoczne na widmie emisyjnym w podczerwieni) jest konsekwencją optyczną tej przemiany i zachodzących zmian strukturalnych. Na rysunku 48 przedstawiono schematycznie, jak zmienia się czas życia poziomu wzbudzonego $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} (a) oraz szerokość pasma emisji związanego z przejściem $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (b) podczas kontrolowanej obróbki cieplnej. Stopień zawężenia pasma emisyjnego jest coraz bardziej widoczny w miarę wzrostu czasu wygrzewania wyjściowych szkieł.



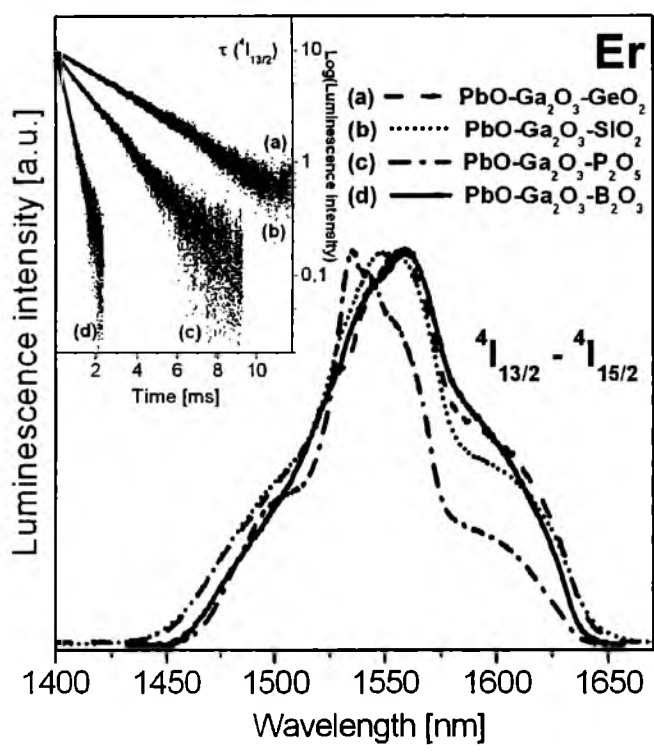
Rys. 48. Schemat zmian szerokości linii spektralnej związanej z przejściem $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ (a) oraz czasu życia poziomu $^4I_{13/2}$ jonów Er^{3+} (b) w tlenkowo-fluorkowym układzie ołowiowo-boranowym.

Obecność krystalitów w złożonym układzie szklano-ceramicznym wpływa też na nieznaczne obniżenie przepuszczalności światła (widoczne na widmie transmisyjnym: prawy górny róg rysunku 49) w porównaniu do wyjściowych szkieł [57]. Podobne efekty zaobserwowano dla transparentnych materiałów typu szkło-ceramika zawierających kryształy LaF_3 [58].

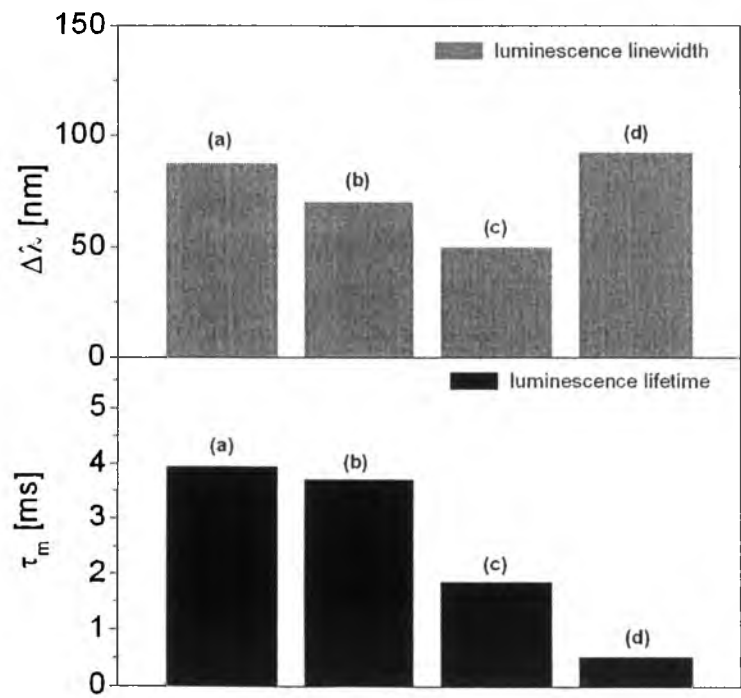


Rys. 49. Widma luminescencji jonów Er^{3+} w szklach przed i po wygrzewaniu ($400^\circ\text{C}/5\text{h}$). W lewym rogu znajdują się dyfraktogramy, a w prawym widma transmisji dla szkieł przed i po wygrzewaniu.

Przeprowadzone badania dla szkieł ołowiowo-boranowych wykazały ograniczoną możliwość wydłużenia czasów życia poziomów wzbudzonych jonów Er^{3+} . Wprowadzenie halogenków PbX_2 do matrycy boranowej oraz obróbka cieplna tych układów spowodowało w szczególności wydłużenie zaniku luminescencji z poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} , lecz nie pozwoliło na uzyskanie czasów życia rzędu kilka milisekund. W kolejnym etapie badań zaproponowano, więc zastąpienie składnika szklotwórczego B_2O_3 na P_2O_5 , SiO_2 i GeO_2 . Rysunek 50 przedstawia widma luminescencji jonów Er^{3+} w wybranych szklach na bazie metali ciężkich. Parametry spektroskopowe takie jak szerokość spektralna pasma i czas życia poziomu wzbudzonego w funkcji rodzaju matrycy szklistej schematycznie przedstawiono na rysunku 51.

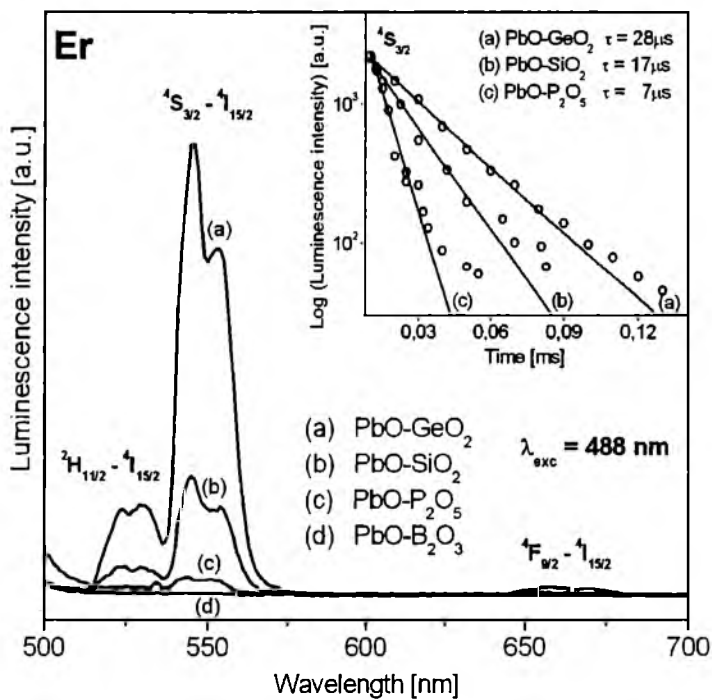


Rys. 50. Widma luminescencji Er^{3+} w szklach na bazie metali ciężkich. W prawym górnym rogu przedstawiono krzywe zaniku luminescencji z poziomu $^4I_{13/2}$ Er^{3+} w funkcji rodzaju matrycy szklistej.



Rys. 51. Zależność szerokości spektralnej i czasu życia poziomu $^4I_{13/2}$ Er^{3+} w funkcji rodzaju matrycy szklistej (a) ołowiowo-germanianowej, (b) ołowiowo-krzemianowej, (c) ołowiowo-fosforanowej i (d) ołowiowo-boranowej.

Szkła na bazie metali ciężkich domieszkowane jonami Er^{3+} wykazują luminescencję w zakresie bliskiej podczerwieni przy $1.5\text{ }\mu\text{m}$ związaną z głównym przejściem laserowym $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$. Ich szerokość spektralna zależy od rodzaju matrycy szklistej i jest największa dla układu ołowiowo-boranowego, co jak wspomniano wcześniej jest szczególnie korzystne dla szerokopasmowych układów przestrajalnych emitujących promieniowanie podczerwone. Z drugiej strony jednak czas życia poziomu wzbudzonego $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} w szkłe ołowiowo-boranowym jest najkrótszy z badanych układów, co jest niekorzystne z punktu widzenia inwersji obsadzeń. Czas życia stanu $^4\text{I}_{13/2}$, podobnie jak stanu $^4\text{S}_{3/2}$ Er^{3+} (Rys. 52), rośnie ze wzrostem udziału metalu ciężkiego w składzie szkła w następującym kierunku $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2$ (tabela 10). Całkowicie odmienną sytuację obserwuje się dla układów aktywowanych Dy^{3+} , gdzie czas życia stanu $^4\text{F}_{9/2}$ maleje ze wzrostem udziału metalu ciężkiego w kierunku $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2$ [59].



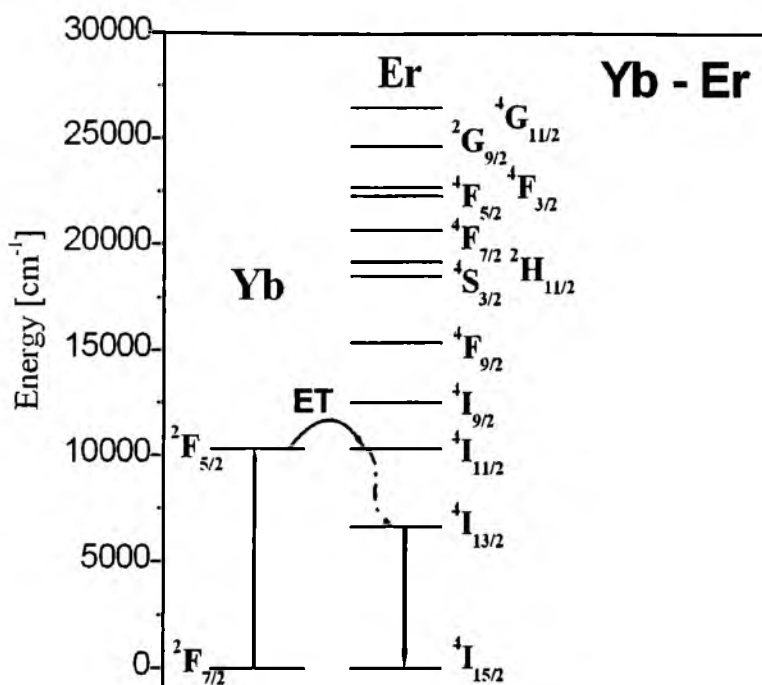
Rys. 52. Widma widzianej emisji jonów Er^{3+} w szklach na bazie metali ciężkich.

Tabela 10. Czasy życia luminescencji jonów Er^{3+} w funkcji rodzaju matrycy szklistej.

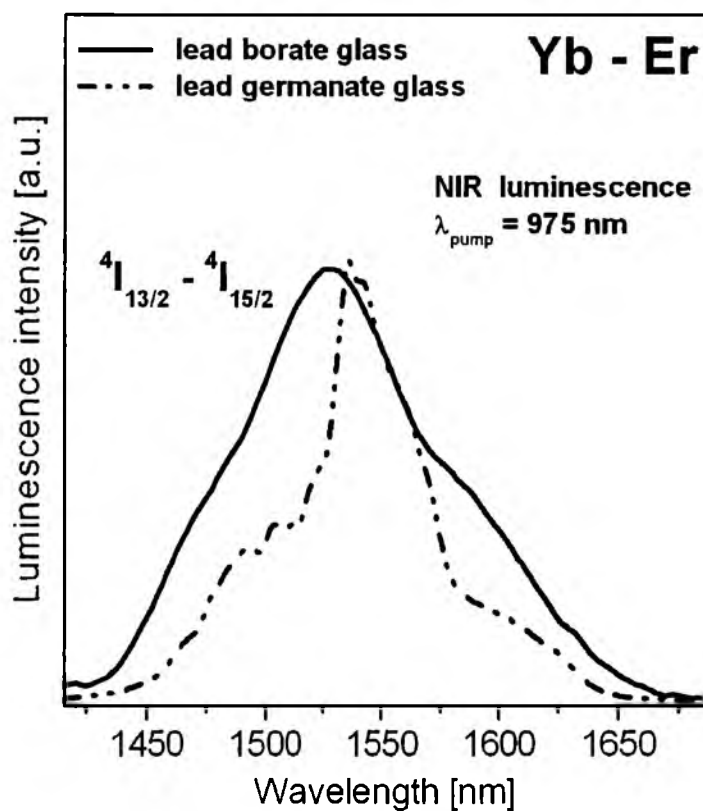
Matryca szklista	Energia fononowa [cm ⁻¹]	$\tau_m (^4\text{S}_{3/2})$ [μs]	$\tau_m (^4\text{I}_{13/2})$ [ms]
PbO-GeO ₂	773	28	3.9
PbO-SiO ₂	947	17	3.7
PbO-P ₂ O ₅	1117	7	1.85
PbO-B ₂ O ₃	1300	-	0.5

Reasumując, wartości czasów życia emisji lantanowców zależą od rodzaju matrycy szklistej oraz wzajemnego położenia stanów wzbudzonych na diagramie energetycznym. W przypadku, gdy obserwuje się dużą przerwę energetyczną między stanem, z którego zachodzi emisja, a następnym niżej leżącym poziomem lantanowca, wówczas dominujący wpływ ma relaksacja promienista. Prawdopodobieństwo przejścia promienistego rośnie ze wzrostem udziału metalu ciężkiego w składzie szkła. Wówczas czas życia luminescencji, jako odwrotność prawdopodobieństwa przejścia promienistego, maleje w kierunku $B_2O_3 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow SiO_2 \rightarrow GeO_2$. Ma to miejsce w przypadku między innymi trójwartościowych jonów Dy^{3+} , gdzie przerwa energetyczna $^4F_{9/2} - ^6F_{1/2}$ jest bardzo duża. W przypadku, gdy przerwa $^4S_{3/2} - ^4F_{9/2}$ lub $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+} jest stosunkowo mała, dominującym procesem zaczyna być relaksacja niepromienista (wielofononowa). Wówczas czas życia stanu wzbudzonego rośnie ze wzrostem udziału metalu ciężkiego w składzie szkła w kierunku $B_2O_3 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow SiO_2 \rightarrow GeO_2$. Z drugiej strony zmienia się znacznie szerokość połówkowa pasma emisyjnego w zakresie bliskiej podczerwieni. Wybór matrycy szklistej będzie, zatem pewnym kompromisem pomiędzy szerokością spektralną a czasem zaniku luminescencji z poziomu wzbudzonego jonu lantanowca oraz z pewnością będzie mieć także decydujący wpływ na zachodzenie procesów konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne.

Powyższe wyniki uzyskane dla układów pojedynczo aktywowanych jonami Er^{3+} potwierdziły badania przeprowadzone dla wybranych dwóch, skrajnie różniących się matryc szklistych, to jest szkieł na bazie $PbO-GeO_2$ i $PbO-B_2O_3$ domieszkowanych podwójnie jonami Er^{3+} i Yb^{3+} . Relatywnie niski przekrój czynny na absorpcję w szklach aktywowanych pojedynczo jonami Er^{3+} w zakresie promieniowania emitowanym przez diodę laserową powoduje ograniczenie wydajności pompowania. Trójwartościowe jony Yb^{3+} absorbują znacznie większą część promieniowania pompy (energii wzbudzenia) niż jony Er^{3+} . Relaksacja między sąsiednimi jonami Er^{3+} i Yb^{3+} oraz wydajny proces przekazywania energii wzbudzenia w tym układzie [60] pozwala, by energia absorbowana przez jony Yb^{3+} mogła zostać rezonansowo przekazana do jonów Er^{3+} (Rys. 53). Podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} , obsadzony zostaje poziom $^2F_{5/2}$, następnie energia wzbudzenia zostaje przekazana rezonansowo do stanu $^4I_{11/2}$ jonów Er^{3+} . W dalszym etapie energia może relaksować w sposób niepromienisty do poziomu $^4I_{13/2}$, z którego obserwuje się główne przejście laserowe $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ w zakresie bliskiej podczerwieni przy 1.5 μm .



Rys. 53. Schemat poziomów energetycznych jonów Er^{3+} i Yb^{3+} .

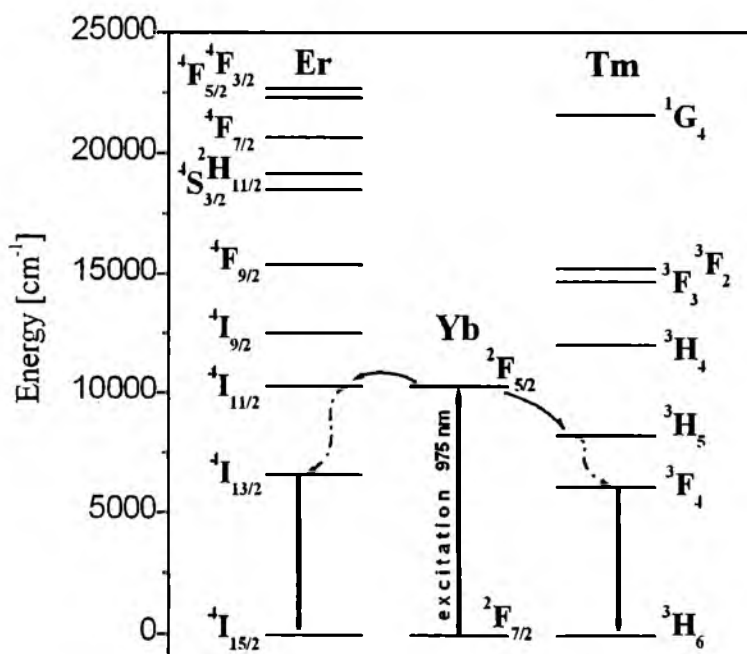


Rys. 54. Widma luminescencji jonów Er^{3+} w zakresie bliskiej podczerwieni zarejestrowane dla szkieł ołowiowo-germanianowych i ołowiowo-boranowych podczas wzbudzenia Yb^{3+} .

Rysunek 54 przedstawia widma emisji jonów Er^{3+} w zakresie bliskiej podczerwieni dla szkieł ołowiowo-germanianowych i ołowiowo-boranowych podczas wzbudzenia Yb^{3+} diodą laserową o długości fali 975 nm [61]. Szerokość połówkowa tego pasma (FWHM) jest dwukrotnie wyższa w przypadku szkła ołowiowo - boranowego ($\Delta\lambda = 110$ nm) niż dla szkła ołowiowo - germanianowego ($\Delta\lambda = 55$ nm). Wartości czasów życia emisji poziomu $^4\text{I}_{13/2}$ erbu dla szkieł aktywowanych podwójnie jonami Er^{3+} i Yb^{3+} wyniosły odpowiednio 3.24 ms (PbO-GeO_2) oraz 0.5 ms ($\text{PbO-B}_2\text{O}_3$), co potwierdzają wcześniejsze wyniki uzyskane dla tych samych układów pojedynczo domieszkowanych jonami Er^{3+} .

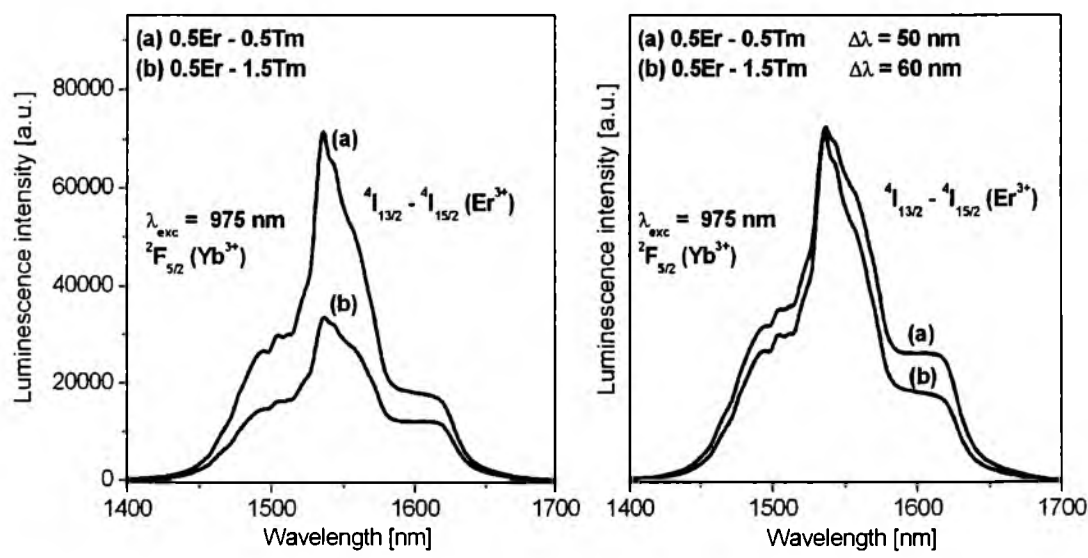
Na zakończenie tego rozdziału zostaną omówione układy potrójnie domieszkowane jonami Er^{3+} , Yb^{3+} i Tm^{3+} . Uzyskanie informacji na temat, jak obecność kolejnej domieszki optycznie aktywnej (Tm^{3+}) wpłynie na widma emisji jonów Er^{3+} przy 1.5 μm podczas wzbudzenia Yb^{3+} , jest interesujące i ważne nie tylko z przyczyn czysto poznawczych, ale przede wszystkim z punktu widzenia zastosowań w podczerwonej optoelektronice. Matryca szklista została ograniczona do układu ołowiowo-germanianowego, który wykazuje najdłuższe czasy zaniku luminescencji ze stanów wzbudzonych lantanowców.

Wzbudzenie jonów Yb^{3+} i przekazanie energii wzbudzenia do Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$) umożliwia między innymi obserwację luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni przy długości fali 1.5 μm ($^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2} \text{Er}^{3+}$) i 1.8 μm ($^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6 \text{Tm}^{3+}$). Zostało to schematycznie przedstawione na rysunku 55.

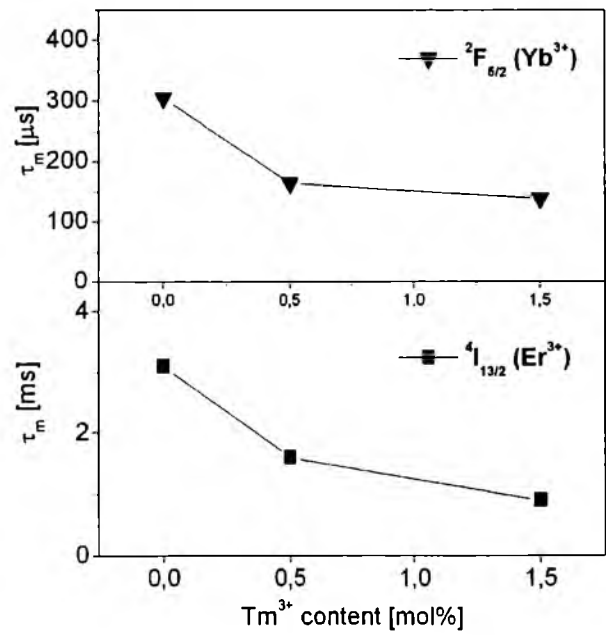


Rys. 55. Schemat poziomów energetycznych jonów Er^{3+} , Yb^{3+} i Tm^{3+} .

Rysunek 56 przedstawia widma emisji w zakresie bliskiej podczerwieni przy 1.5 μm , odpowiadające przejściu laserowemu $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2} \text{Er}^{3+}$ w funkcji stężenia Tm^{3+} , podczas wzbudzenia Yb^{3+} w szklach ołowiowo-germanianowych. Intensywność emisji jonów Er^{3+} maleje dwukrotnie ze wzrostem stężenia jonów Tm^{3+} . Zarejestrowane widma zostały też znormalizowane w celu oceny szerokości pasma emisji. Szerokość pasma Er^{3+} rośnie ze wzrostem stężenia Tm^{3+} . Zależność czasów życia poziomów $^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+})$ oraz $^4\text{I}_{13/2} (\text{Er}^{3+})$ w funkcji stężenia Tm^{3+} przedstawia rysunek 57.



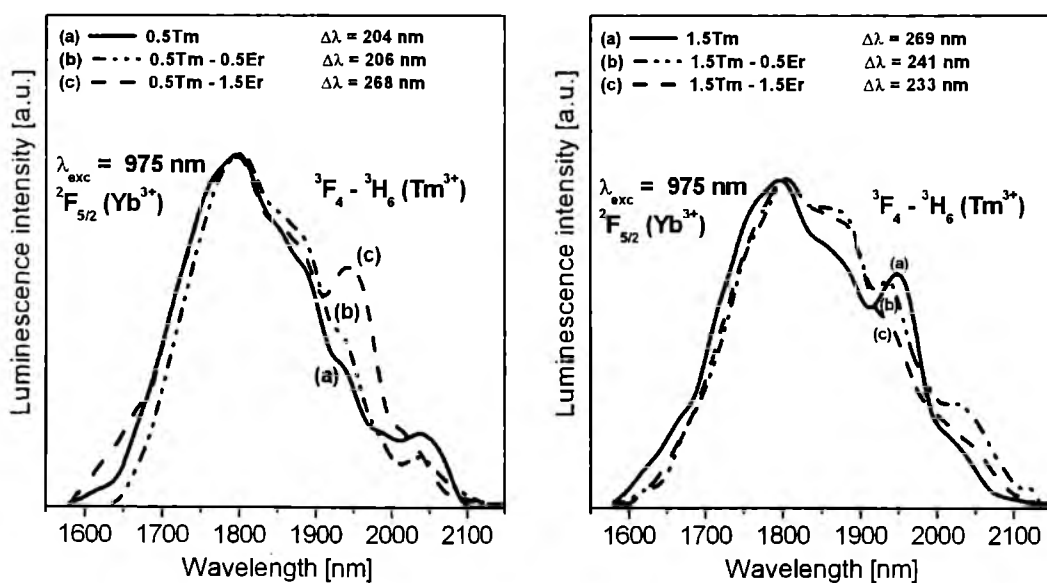
Rys. 56. Widma emisji jonów Er^{3+} przy 1.5 μm w funkcji stężenia Tm^{3+} zarejestrowane podczas wzbudzenia Yb^{3+} w szklach ołowiowo-germanianowych.



Rys. 57. Zależność czasów życia stanów wzbudzonych $^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+})$ oraz $^4\text{I}_{13/2} (\text{Er}^{3+})$ w funkcji stężenia jonów Tm^{3+} w szklach zawierających 0.5% mol Er^{3+} .

Z analizy widm luminescencyjnych i kinetyki ich zaniku wynika jednoznacznie, że intensywność i szerokość spektralna pasm oraz czasy życia stanów wzbudzonych zależą istotnie od stężeń lantanowców i ich wzajemnych relacji molowych w składzie szkła.

Wprowadzenie trzeciego aktywatora (jonów Tm^{3+}) do układu $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ powoduje redukcję czasów życia stanów wzbudzonych $^2\text{F}_{5/2}$ jonów Yb^{3+} i $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} (rys. 57). Efektem tej zależności jest poprawa wydajności procesu przekazywania energii wzbudzenia od Yb^{3+} do Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$). Czas życia stanu wzbudzonego $^2\text{F}_{5/2}$ Yb^{3+} maleje z $\tau_1 = 700 \mu\text{s}$ (dla układu aktywowanego pojedynczo jonami Yb^{3+}) do $\tau_2 = 305 \mu\text{s}$ (dla układu podwójnie aktywowanego jonami Yb^{3+} i Er^{3+}) oraz $165 \mu\text{s}$ (0.5% mol Tm^{3+}) i $139 \mu\text{s}$ (1.5% mol Tm^{3+}) dla układów potrójnie aktywowanych jonami Yb^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} . Wydajność procesu przekazywania energii $\eta = 1 - \tau_2/\tau_1$ poprawia się nieznacznie z 76% (0.5Er-0.5Tm) do 80% (0.5Er-1.5Tm) w obecności trzeciego aktywatora (jonów Tm^{3+}). Ponadto obserwuje się znaczne skrócenie zaników luminescencji ze stanu $^4\text{I}_{13/2}$ jonów Er^{3+} przy wzroście stężenia Tm^{3+} . W układach potrójnie aktywowanych jonami lantanowców, czas życia stanu $^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}) maleje z 3.24 ms (układ podwójnie aktywowany Yb^{3+} i Er^{3+}) do 1.6 ms (0.5Er-0.5Tm) i 0.9 ms (0.5Er-1.5Tm) ze wzrostem stężenia Tm^{3+} (rys. 57). Obecność trzeciego aktywatora (Tm^{3+}) skutecznie wygasza emisję jonów Er^{3+} przy $1.5 \mu\text{m}$. Jak wspomniano wcześniej, wzbudzenie Yb^{3+} i przekazanie energii wzbudzenia do Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$) umożliwia obserwację emisji w zakresie bliskiej podczerwieni również przy długości fali $1.8 \mu\text{m}$, która jest związana z przejściem $^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$ jonów Tm^{3+} (Rys. 58).

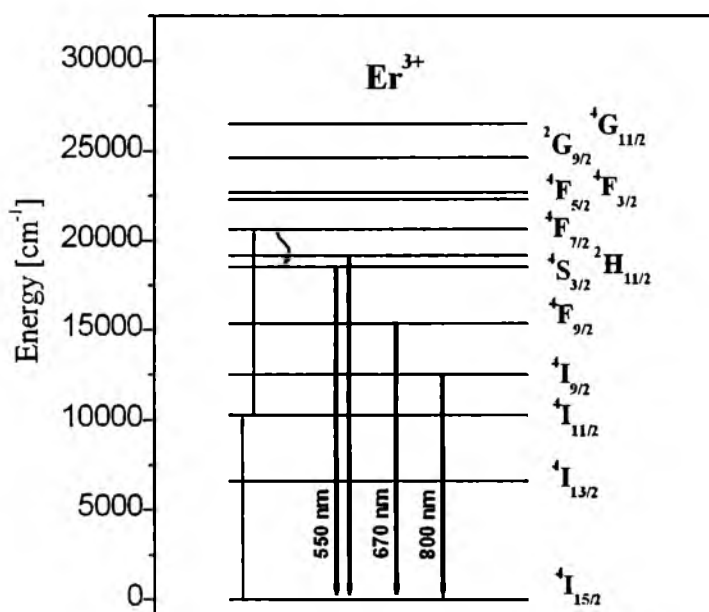


Rys. 58. Widma emisji jonów Tm^{3+} przy $1.8 \mu\text{m}$ w funkcji stężenia Er^{3+} zarejestrowane podczas wzbudzenia Yb^{3+} w szklach ołowiowo-germanianowych.

Rysunek 58 przedstawia widma luminescencji w zakresie podczerwieni przy 1.8 μm , które odpowiadają przejściu laserowemu $^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$ Tm^{3+} w funkcji stężenia jonów Er^{3+} podczas wzbudzenia Yb^{3+} w szklach ołowiowo-germanianowych. Widma emisji Tm^{3+} zostały znormalizowane, aby ocenić szerokość połówkową pasm. Badania jednoznacznie wykazują, że szerokość połówkowa pasma $^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$ ściśle zależy od stężenia jonów Tm^{3+} w układach potrójnie domieszkowanych jonami lantanowców. Przy małym stężeniu Tm^{3+} (0.5 %mol) zaobserwowano wzrost szerokości połówkowej pasma przy wzroście stężenia jonów Er^{3+} . Przy dużym stężeniu Tm^{3+} (1.5 %mol) obserwuje się redukcję szerokości pasma przy wzroście stężenia trzeciego aktywatora (Er^{3+}). Czas życia stanu wzbudzonego $^2\text{F}_{5/2}$ Yb^{3+} maleje z $\tau_1 = 700 \mu\text{s}$ (układ aktywowany Yb^{3+}) do $\tau_2 = 201 \mu\text{s}$ (0.5% mol Tm^{3+}) i $130 \mu\text{s}$ (1.5% mol Tm^{3+}) dla układów podwójnie aktywowanych jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} [62]. Wydajność procesu przekazywania energii wynosi $\eta = 1 - \tau_1/\tau_2 = 71\%$ (0.5% mol Tm^{3+}) oraz 81% (1.5% mol Tm^{3+}) dla próbek podwójnie domieszkowanych jonami Yb^{3+} i Tm^{3+} . Przy niskim stężeniu (0.5% mol) Tm^{3+} , wydajność tego procesu poprawia się z 71% do 76% (0.5Tm-0.5Er) i 84% (0.5Tm-1.5Er) w obecności trzeciego aktywatora (jonów Er^{3+}). Przy dużym stężeniu (1.5% mol) Tm^{3+} , wydajność procesu przekazywania energii wzbudzenia od Yb^{3+} do Tm^{3+} wynosi 81% i praktycznie nie zależy od stężenia jonów Er^{3+} . Wydajność procesu transferu energii jest zgodna z wartością $\eta = 80\%$, jaką uzyskano dla podobnego układu germanianowego [63]. Ponadto zaobserwowano przy wyższym stężeniu (1.5% mol) jonów Tm^{3+} wzrost intensywności pasma emisji przy 1.8 μm związanego z przejściem $^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$ oraz czasu życia poziomu $^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) ze wzrostem stężenia Er^{3+} . Takie zachowanie tłumaczy się obecnością procesów relaksacji krzyżowej przy wyższych stężeniach Tm^{3+} , które skutecznie obsadzają poziom $^3\text{F}_4$. Potwierdzają to badania przeprowadzone dla szkieł podwójnie aktywowanych jonami Er^{3+} i Tm^{3+} [64 - 66]. Udział niepromienistych procesów przekazywania energii wzbudzenia rośnie ze wzrostem stężenia aktywatora. Kiedy stężenie Tm^{3+} wzrasta w układzie $\text{Er}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, intensywność pasm przy 1.45 μm i 1.5 μm związanych z przejściami $^3\text{H}_4 - ^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) i $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) maleje, natomiast intensywność pasma $^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}) przy 1.8 μm rośnie w wyniku procesów relaksacji krzyżowej: (a) $^3\text{H}_4$ (Tm^{3+}), $^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}) \rightarrow $^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}), $^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) oraz (b) $^3\text{H}_4$ (Tm^{3+}), $^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) \rightarrow $^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}), $^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}). W wyniku zajścia tych procesów obserwuje się wzmocnioną emisję przy 1.8 μm związaną z przejściem $^3\text{F}_4 - ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}). Procesy związane z emisją Tm^{3+} w zakresie bliskiej podczerwieni nie zostaną jednak tutaj szczegółowo omówione, ponieważ nie są tematem niniejszej rozprawy doktorskiej.

4.3. Konwersja promieniowania podczerwonego na światło widzialne

Procesem konkurencyjnym do luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni jest proces konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne. Konwersja w górę zachodzi na ogół podczas wzbudzenia (pompowania ośrodka) diodą laserową o długości fali 975 nm. W pierwszym etapie zostaje obsadzony poziom $^4I_{11/2}$ jonów Er^{3+} . Jeśli atom lub jon znajduje się w stanie wzbudzonym, to kolejny foton pompy, zamiast wymusić akt emisji, może zostać zaabsorbowany w drugim etapie tego procesu do jeszcze wyższego stanu energetycznego. W efekcie obserwujemy widzialną emisję (zieloną i/lub czerwoną) o energii większej niż energia wzbudzenia ośrodka. Na rysunku 59 przedstawiono schemat poziomów energetycznych jonów erbu i zaznaczono wszystkie występujące przejścia.

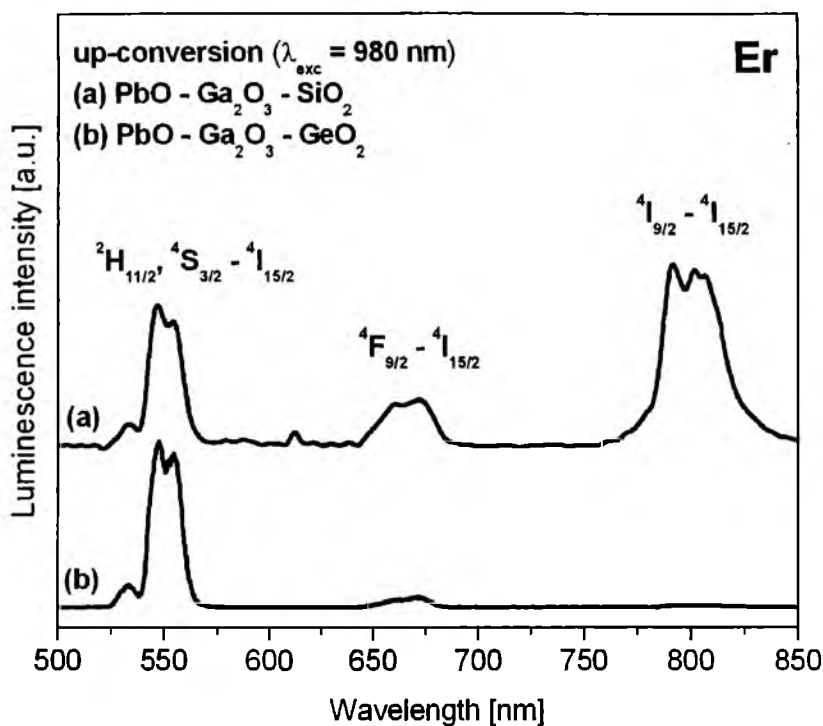


Rys. 59. Proces konwersji w górę w układach domieszkowanych pojedynczo jonami Er^{3+} .

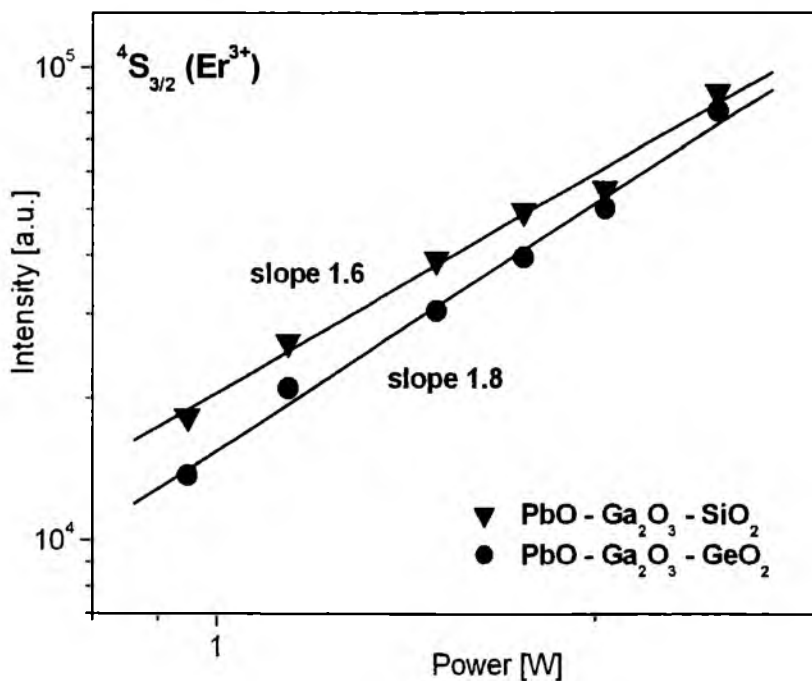
Konwersja promieniowania podczerwonego na światło widzialne UPC (*Up-Conversion luminescence*) może zachodzić dzięki równorzędnym mechanizmom: absorpcji ze stanów wzbudzonych ESA (*Excited-State Absorption*) oraz procesu przeniesienia energii ETU (*Energy-Transfer Up-conversion*) [67]. Absorpcja ze stanów wzbudzonych ESA to dwustopniowy (dwuetapowy) proces wewnątrz jonowy. W pierwszym stopniu w wyniku absorpcji ze stanu podstawowego ($^4I_{15/2} Er^{3+}$) obsadzany jest stan wzbudzony ($^4I_{11/2} Er^{3+}$). Jeżeli jest to stan metastabilny to w obecności promieniowania wzbudzającego może w drugim stopniu nastąpić wzbudzenie do kolejnego stanu o wyższej energii ($^4F_{7/2} Er^{3+}$).

W przypadku wzbudzenia promieniowaniem monochromatycznym energia stanu metastabilnego obsadzanego w pierwszym stopniu musi odpowiadać połowie energii stanu wzbudzanego w drugim stopniu. Emisja w zakresie fal krótszych występuje, jeżeli stan wzbudzany w drugim stopniu jest stanem metastabilnym lub jeżeli jest związany z innym stanem metastabilnym o energii zawierającej się między energiami stanów wzbudzanych w pierwszym i drugim stopniu. Proces przeniesienia energii ETU to międzyjonowy dwustopniowy transfer energii wzbudzenia. Jest to proces obsadzania stanów o energii wyższej niż energia kwantów promieniowania wzbudzającego, w wyniku niepromienistego przekazania energii między jonami domieszek luminescencyjnych. W pierwszym stopniu obsadzany jest stan metastabilny ($^4I_{11/2}$ jonów Er^{3+}) donora w wyniku absorpcji ze stanu podstawowego ($^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+}). Wzbudzony jon donora oddziałuje z jonem akceptora będącym w stanie podstawowym i w wyniku niepromienistego przekazania energii wzbudza jon akceptora do poziomu metastabilnego ($^4I_{11/2}$ jonów Er^{3+}). Zasada zachowania energii wymaga, aby energie stanów donora i akceptora były równe (transfer rezonansowy) lub niedopasowanie energetyczne było kompensowane przez emisję lub absorpcję (w dostatecznie wysokich temperaturach) drgań sieci. Drugi stopień obejmuje kolejne wzbudzenie jonu donora i niepromieniste przekazanie energii do wzbudzonego już jonu akceptora, w którym obsadzony zostaje stan o wyższej energii ($^4F_{7/2}$ jonów Er^{3+}).

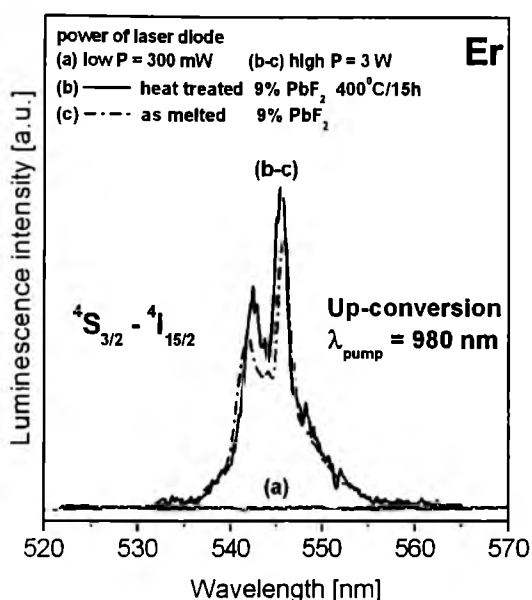
Podobnie jak w przypadku badań luminescencji w zakresie bliskiej podczerwieni, przeprowadzono analizę procesów konwersji w górę w układach na bazie metali ciężkich aktywowanych pojedynczo jonami Er^{3+} w funkcji rodzaju matrycy szklistej. Dwufotonową konwersję w górę prowadzącą do zielonej i/lub czerwonej luminescencji zarejestrowano jedynie dla jonów Er^{3+} w szklach na bazie $PbO-Ga_2O_3-SiO_2$ i $PbO-Ga_2O_3-GeO_2$ (Rys. 60). W układach $PbO-P_2O_5$ i $PbO-B_2O_3$ nie zaobserwowano tego procesu ze względu na zbyt duże drgania pomiędzy P i O oraz B i O. Przedstawiono również logarytmiczną zależność intensywności luminescencji od mocy wzbudzenia (Rys. 61). Współczynniki nachylenia prostej wynoszą odpowiednio 1.6 i 1.8 dla przejścia $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ jonów Er^{3+} w szklach na bazie $PbO-Ga_2O_3-SiO_2$ i $PbO-Ga_2O_3-GeO_2$, co potwierdza 2-fotonowy mechanizm procesu konwersji w górę [68]. W przypadku układów ołowiowo - boranowych (Rys. 62), możliwe jest zaobserwowanie tego procesu jedynie podczas wzbudzenia źródłem dużej mocy [69]. Badania przeprowadzone dla układów pojedynczo aktywowanych jonami Er^{3+} wykazały, że relacja intensywności pasm emisyjnych związanych z przejściami $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ (zakres zielony), $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ (zakres czerwony) i $^4I_{9/2} - ^4I_{15/2}$ (zakres bliskiej podczerwieni) zależy od rodzaju matrycy szklistej.



Rys. 60. Procesy konwersji w górę w szklach $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ i $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ domieszkowanych pojedynczo jonami Er^{3+} .



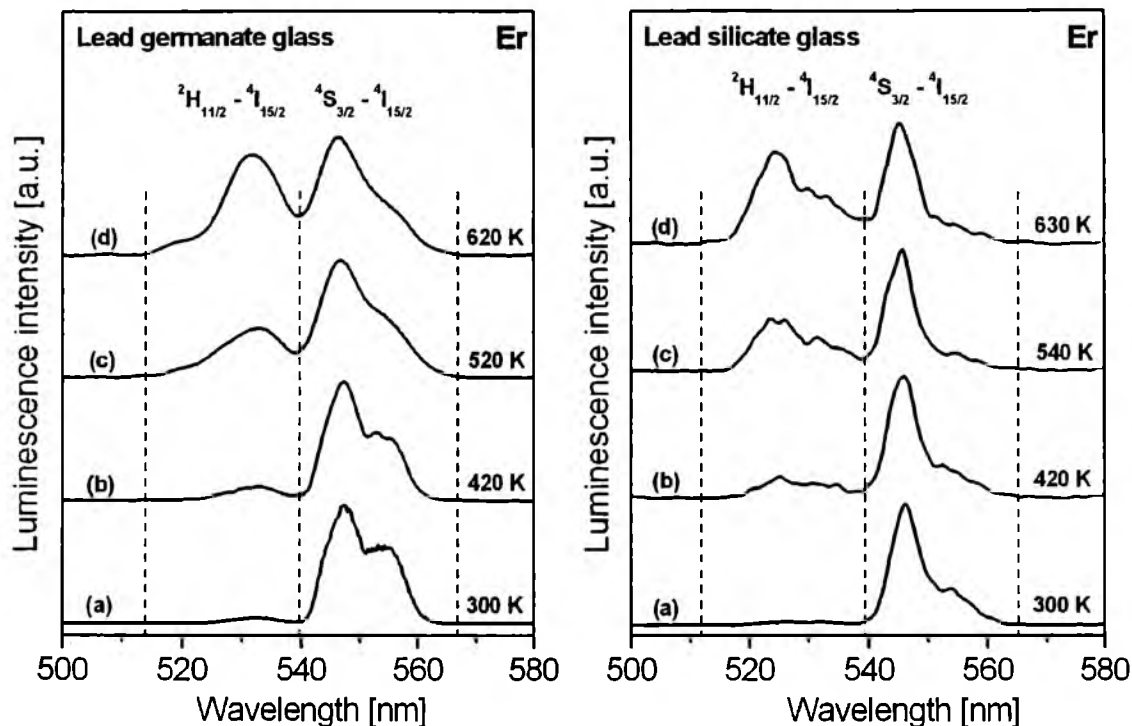
Rys. 61. Logarytmiczna zależność intensywności luminescencji od mocy wzbudzenia w szklach $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ i $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ domieszkowanych jonami Er^{3+} .



Rys. 62. Widma konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne (zielone) zarejestrowane dla jonów Er^{3+} w tlenkowo-fluorkowych szklach ołowiowo-boranowych przed i po wygrzewaniu ($400^\circ\text{C}/5\text{h}$).

Przeprowadzono badania procesów konwersji w górę w zakresie 500-580 nm w szklach na bazie $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ i $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ domieszkowanych pojedynczo jonami Er^{3+} w funkcji temperatury. W tym zakresie spektralnym występują dwa charakterystyczne pasma Er^{3+} , które odpowiadają przejściom $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ i $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, a ich intensywność zmienia się ze wzrostem temperatury. Zmiana wzajemnej relacji intensywności dwóch blisko siebie położonych pasm jest interesująca z punktu widzenia możliwości praktycznych zastosowań. Wykorzystanie tej metody znanej w literaturze jako techniki pomiaru współczynnika intensywności fluorescencji FIR (*Fluorescence Intensity Ratio*) może być przydatne do optycznych czujników temperatury. W metodzie tej wykorzystuje się pomiar intensywności emisji dwóch blisko siebie leżących, termicznie sprzężonych ze sobą stanów wzbudzonych lantanowców. Pasma emisji dla tych dwóch przejść rejestruje się ze wzrostem temperatury badanej próbki. W temperaturze pokojowej obserwuje się głównie pasmo związane z przejściem $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, ponieważ przerwa energetyczna między stanami $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$ jest bardzo mała i energia wzbudzenia jest przekazywana w sposób niepromienisty (relaksacja wielofononowa) ze stanu $^2\text{H}_{11/2}$ do niżej leżącego stanu $^4\text{S}_{3/2}$. Ze wzrostem temperatury badanej próbki w coraz większym stopniu zostaje obsadzany stan $^2\text{H}_{11/2}$ w wyniku znanego procesu termicznego, który powoduje efektywne obsadzanie wyżej leżącego stanu zgodnie z rozkładem Boltzmanna. Konsekwencją tego jest zmiana relacji intensywności dwóch termicznie sprzężonych pasm emisji ze stanów $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$ do stanu podstawowego $^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} .

Rysunek 63 przedstawia widma emisji jonów Er^{3+} w zakresie spektralnym 500-580 nm dla próbek szkieł ołowiowo-germanianowych i ołowiowo-krzemianowych podgrzanych do odpowiedniej temperatury. Temperatura badanej próbki była kontrolowana przy pomocy termopary. W porównaniu do przejścia $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, intensywność pasma emisyjnego związanego z przejściem $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ rośnie ze wzrostem temperatury.



Rys. 63. Widma konwersji promieniowania podczerwonego na światło zielone dla erbu w szklach ołowiowo-germanianowych i ołowiowo-krzemianowych w funkcji temperatury.

Relację intensywności dwóch przejść $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ i $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ w funkcji temperatury opisuje poniższa zależność:

$$R = \frac{I_H}{I_S} = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

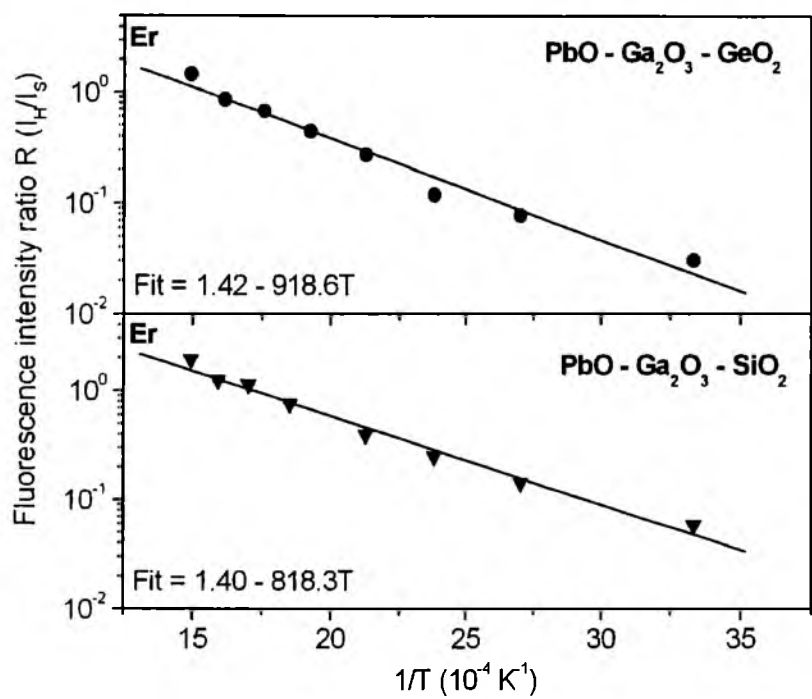
gdzie I_H i I_S oznaczają integralną intensywność przejść emisji $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ oraz $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, ΔE - przerwa energetyczna między stanami $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$, k - stała Boltzmanna.

Stała C wyraża się poniższą zależnością:

$$C = \frac{g_H \sigma_H \omega_H}{g_S \sigma_S \omega_S} \quad (2)$$

gdzie g oznacza degenerację każdego stanu ($^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$), σ - przekrój czynny na emisję, ω - częstość przejścia emisyjnego ze stanów $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$ do stanu podstawowego $^4\text{I}_{15/2}$.

Rysunek 64 przedstawia zależność współczynnika R dla obydwu przejść emisyjnych w funkcji odwrotności temperatury w zakresie $T = 300 \div 630$ K. Dopasowano krzywe teoretyczne o nachyleniu 918.6 dla szkła ołowiowo-germanianowego i 818.3 dla szkła ołowiowo-krzemianowego. Szczegółowe dane przedstawiono w tabeli 11. W obydwu przypadkach wartość współczynnika R rośnie ze wzrostem temperatury.



Rys. 64. Zależność współczynnika R od odwrotności temperatury.

Tabela 11. Wartości parametrów R i S w funkcji temperatury dla badanych szkieł.

(a) szkła ołowiowo-germanianowe pojedynczo domieszkowane jonami Er^{3+}

T [K]	$1/T [10^{-4} \text{K}^{-1}]$	$R (I_H/I_S)$	$S [10^{-4} \text{K}^{-1}]$
300	33.33	0.0367	3.7
370	27.03	0.0668	4.5
420	23.81	0.1075	5.6
470	21.28	0.2700	11.2
520	19.23	0.4415	15.0
570	17.54	0.6730	19.1
620	16.13	0.8524	20.4

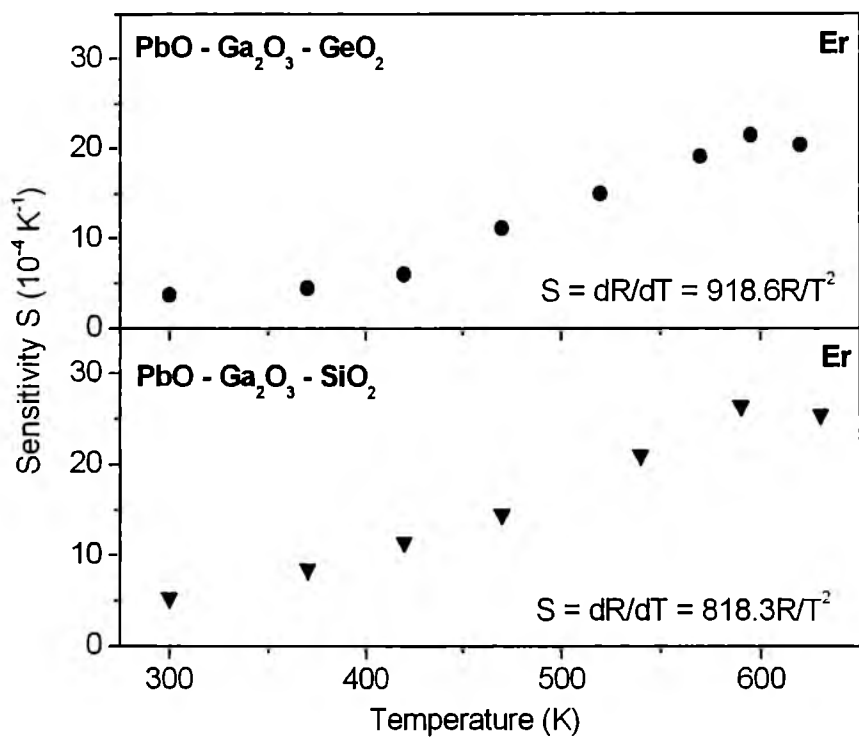
(b) szkła ołowiowo-krzemianowe pojedynczo domieszkowane jonami Er^{3+}

T [K]	$1/T [10^{-4} \text{K}^{-1}]$	$R (I_H/I_S)$	$S [10^{-4} \text{K}^{-1}]$
300	33.33	0.0582	5.3
370	27.03	0.1410	8.4
420	23.81	0.2458	11.4
470	21.28	0.3900	14.5
540	18.52	0.7486	21.0
590	16.95	1.1214	26.4
630	15.87	1.2298	25.4

Dla optycznych czujników temperatury ważne jest, z jaką szybkością zmienia się współczynnik R z temperaturą. Szybkość tych zmian określa tzw. czułość temperatury S zdefiniowana poniższą zależnością:

$$S = \frac{dR}{dT} = R\left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right) \tag{3}$$

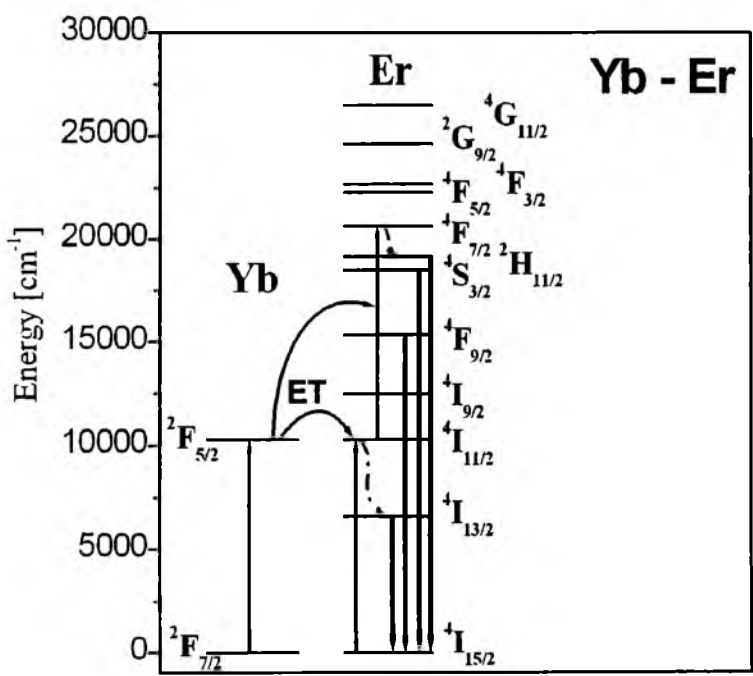
Zależność parametru S od temperatury dla obydwu badanych szkieł przedstawiono na rysunku 65. Szczegółowe wartości parametru S podano również w Tabeli 11.



Rys. 65. Zależność parametru S od temperatury.

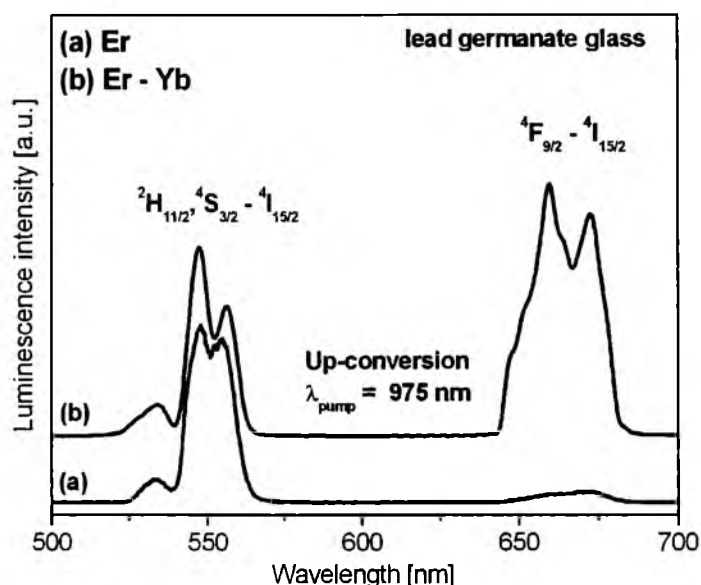
Szkła ołowiowo-germanianowe aktywowane jonami Er³⁺ wykazują największą czułość $S = 20.4 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ w temperaturze $T = 620 \text{ K}$, natomiast maksymalna czułość dla szkieł ołowiowo-krzemianowych wynosi $26.4 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ w temperaturze 590 K . Podobne wartości uzyskano wcześniej dla szkieł krzemianowych pojedynczo (Er³⁺) i podwójnie (Er³⁺ - Yb³⁺) aktywowanych jonami lantanowców [70, 71]. Przedstawione powyżej badania wykazały potencjalną możliwość zastosowania szkieł na bazie PbO-Ga₂O₃-SiO₂ i PbO-Ga₂O₃-GeO₂ aktywowanych jonami Er³⁺ do optycznych czujników temperatury. Zaletą stosowanej metody jest między innymi niezależność od warunków pomiarowych, gdyż ocenia się wzajemną relację intensywności obydwu przejść. Ponadto, zdecydowanie większa jest dokładność i rozdzielczość takiego pomiaru poprzez wyznaczenie współczynnika R, który jest niezależny od zaników luminescencji lub fluktuacji intensywności wzbudzenia próbki.

Przeprowadzono analizę procesów konwersji w górę w szklach domieszkowanych podwójnie jonami Er^{3+} i Yb^{3+} . W przypadku układu $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, stan $^4\text{I}_{11/2}$ zostaje obsadzony wskutek wydajnego procesu przekazania energii wzbudzenia od jonów iterbu do jonów erbu, natomiast poziom $^4\text{I}_{7/2}$ erbu może być obsadzony bezpośrednio poprzez proces absorpcji ze stanu wzbudzonego (ESA) lub/oraz na skutek ponownego transferu energii (ETU) z poziomu $^2\text{F}_{5/2}$ iterbu. Ponieważ jony iterbu przy długości fali wzbudzenia 975nm mają znacznie większy przekrój czynny na absorpcję niż jony Er^{3+} , proces transferu energii odgrywa przeważającą rolę w obsadzeniu stanu $^4\text{I}_{11/2}$. W drugim etapie, w obydwu omawianych przypadkach ESA i ETU, zostaje obsadzony stan $^4\text{F}_{7/2}$ Er^{3+} . Ze względu na małe przerwy energetyczne między niżej leżącymi stanami, energia wzbudzenia zostaje w sposób niepromienisty (relaksacja wielofononowa) przekazana do stanu $^4\text{S}_{3/2}$, z którego obserwuje się zieloną emisję związaną z przejściem $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$. Kiedy stężenie Er^{3+} jest odpowiednio wysokie, następuje obsadzenie stanu niżej leżącego $^4\text{F}_{9/2}$ wskutek oddziaływań wielofononowych i/lub procesów relaksacji krzyżowej (*cross-relaxation*), w wyniku czego obserwuje się czerwoną emisję związaną z przejściem z poziomu $^4\text{F}_{9/2}$ do stanu podstawowego $^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} . Rysunek 66 przedstawia schematycznie wszystkie przejścia zachodzące w układach podwójnie domieszkowanych jonami Er^{3+} i Yb^{3+} .



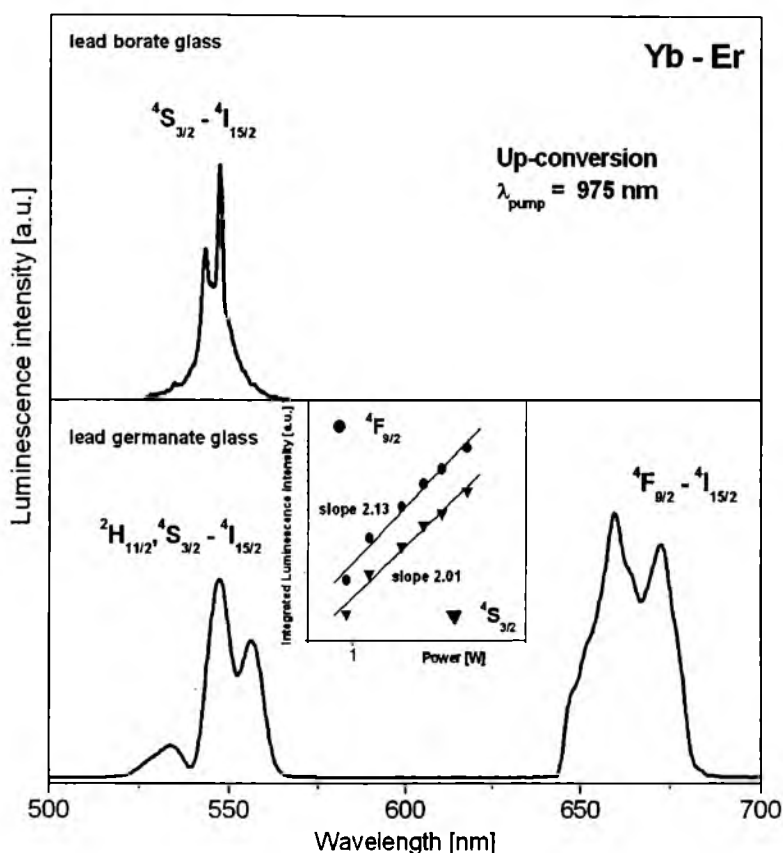
Rys. 66. Schemat poziomów energetycznych jonów Er^{3+} i Yb^{3+} .

Wcześniejsze badania przeprowadzone dla układów pojedynczo domieszkowanych jonami Er^{3+} wykazały, że relacja intensywności pasm luminescencyjnych związanych z przejściami $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (zakres zielony) i $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (zakres czerwony) zależy od rodzaju matrycy szklistej. Relacja intensywności obydwu pasm może być różna dla tego samego układu szklistego, co wykazują badania przeprowadzone dla szkieł $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ domieszkowanych pojedynczo Er^{3+} i podwójnie Er^{3+} i Yb^{3+} (rys. 67). Porównano układy, w których stężenie jonów Er^{3+} było takie samo i wynosiło 1% mol.



Rys. 67. Widma konwersji w górę dla szkieł ołowiowo-germanianowych aktywowanych pojedynczo jonami Er^{3+} i podwójnie jonami Er^{3+} i Yb^{3+} .

Podobnie jak w przypadku widm emisji w zakresie bliskiej podczerwieni, analizowano proces konwersji w górę w układach ołowiowo-germanianowym i ołowiowo-boranowym, które charakteryzują się skrajnie odmiennymi właściwościami spektroskopowymi. Te dwie matryce szkliste aktywowano podwójnie jonami Er^{3+} i Yb^{3+} . Na rysunku 68 przedstawiono widma konwersji w górę szkieł na bazie PbO-GeO_2 i $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, aktywowanych podwójnie jonami Er^{3+} i Yb^{3+} , podczas wzbudzenia diodą laserową 975 nm. Przedstawiono również logarytmiczną zależność intensywności luminescencji od mocy wzbudzenia. W przypadku szkła ołowiowo - germanianowego zaobserwowano szerokie i intensywne pasma emisyjne w zakresie światła zielonego i czerwonego, odpowiadające przejściom $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ oraz $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} . Współczynniki nachylenia prostej wynoszą 2.01 i 2.13 dla przejść $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ i $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, wskazując na 2-fotonowy mechanizm procesu konwersji w górę.

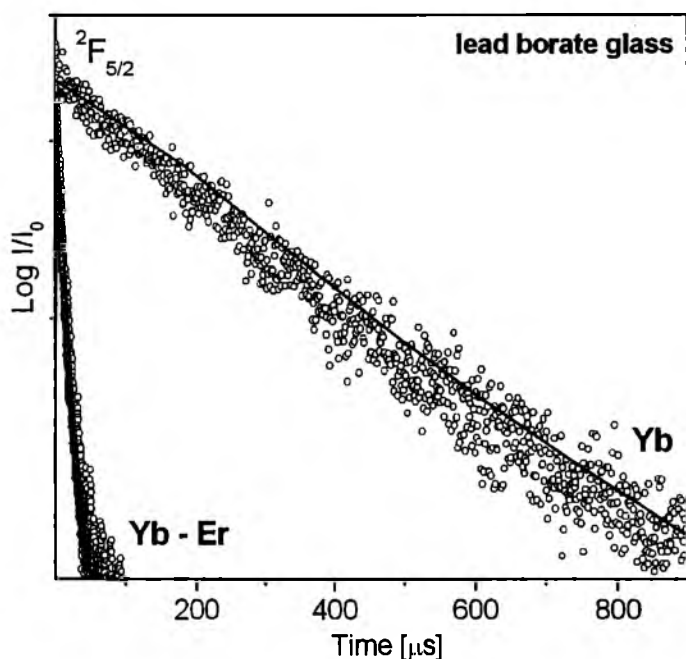


Rys. 68. Widma konwersji w górę dla szkieł na bazie $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ i $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ aktywowanych podwójnie jonami Er^{3+} i Yb^{3+} .

Odmianą sytuację zaobserwowano w przypadku szkieł ołowiowo - boranowych. Pomimo zastosowania dużej mocy pompowania (3W) uzyskano jedynie wąskie i mało intensywne pasmo emisyjne w zakresie zielonym, związane z przejściem $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$. Nasuwa się uzasadnione pytanie, co jest przyczyną mało wydajnej i krótko żyjącej emisji zarówno w zakresie widzialnym otrzymanej na drodze procesu konwersji w górę, jak również w zakresie bliskiej podczerwieni przy $1.5 \mu\text{m}$ (Rozdział 4.2). Jaki mechanizm jest odpowiedzialny za wygaszanie konwersji w górę w szklach ołowiowo-boranowych? Przyczyną tego może być (a) obecność grup hydroksylowych w układzie szklistym skutecznie wygaszających emisję lantanowców, (b) mała wydajność transferu energii wzbudzenia od Yb^{3+} do Er^{3+} wpływająca na zbyt słabe obsadzanie wyżej leżących stanów jonów Er^{3+} lub (c) zbyt silne drgania matrycy szklistej prowadzące do znacznego udziału przejść niepromienistych ze stanów wzbudzonych jonów lantanowców. Z literatury wiadomo, że grupy OH^- skutecznie wygaszają procesy konwersji w górę zachodzące w szklach aktywowanych Er^{3+} [72]. Jednak badane próbki szkieł były otrzymywane w specjalnej komorze w celu zredukowania stężenia grup hydroksylowych. Badania

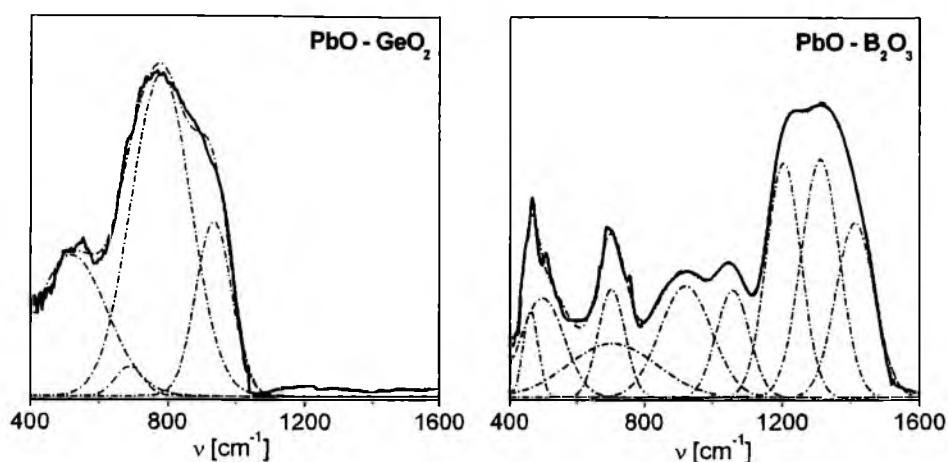
w podczerwieni potwierdziły minimalną zawartość grup OH⁻ w szklach. Jest to bardzo ważne szczególnie przy syntezie mieszanych szkieł tlenkowo-halogenkowych, gdzie jednym ze składników jest silnie higroskopijny halogenek ołowiu PbX₂ (X = F, Cl, Br).

Mała wydajność transferu energii wzbudzenia od Yb³⁺ do Er³⁺ to następna ewentualna możliwość tak słabego procesu konwersji w górę w szklach ołowiowo-boranowych. W tym celu zarejestrowano krzywe zaniku luminescencji ze stanu ²F_{5/2} (Yb³⁺) w układzie domieszkowanym pojedynczo jonami Yb³⁺ i podwójnie jonami Yb³⁺ i Er³⁺ (Rys. 69).



Rys. 69. Krzywe zaniku emisji z poziomu ²F_{5/2} (Yb³⁺) w szkłe ołowiowo-boranowym domieszkowanym pojedynczo jonami Yb³⁺ i podwójnie jonami Yb³⁺ i Er³⁺.

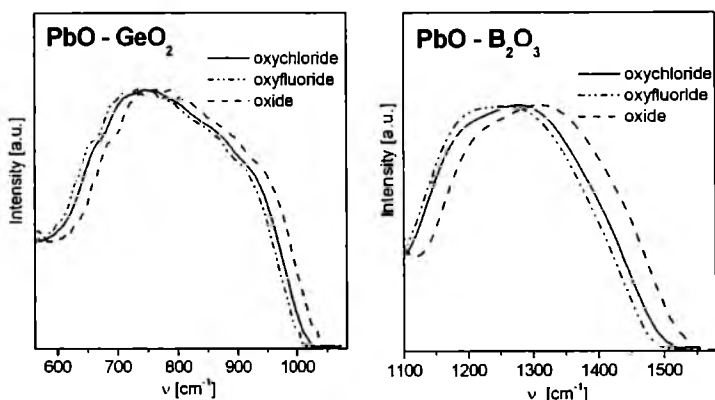
Zmierzony czas życia stanu ²F_{5/2} wynosi 710 μs, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi wcześniej dla podobnych szkieł [73]. Czas życia luminescencji maleje z 710 μs do 25 μs w obecności jonów Er³⁺. Wydajność transferu energii wyrażona wzorem $\eta = 1 - \tau_1 / \tau_2$ (gdzie $\tau_1 = 25 \mu s$; $\tau_2 = 710 \mu s$) wynosi 96.5%. Wynika z tego jednoznacznie, że wydajność przekazania energii wzbudzenia od Yb³⁺ Er³⁺ jest bardzo wysoka. Głównym powodem wpływającym na słaby proces konwersji w górę wydaje się być matryca szklista charakteryzująca się dużą energią fononową. Spektroskopia w podczerwieni potwierdziła te przypuszczenia. Zarejestrowano widma w podczerwieni dla skrajnie różniących się szkieł ołowiowo-boranowych i ołowiowo-germanianowych (Rys. 70).



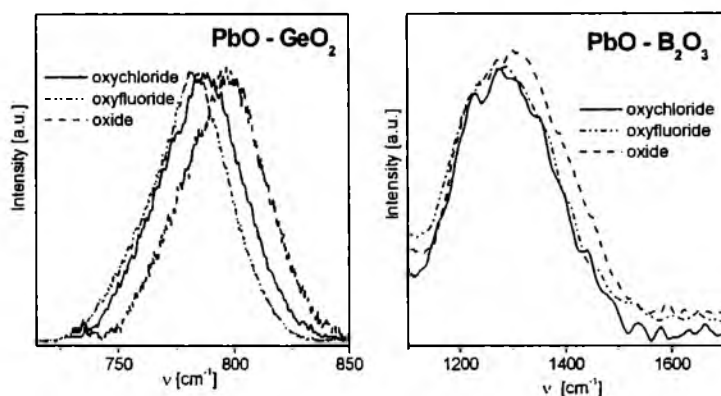
Rys. 70. Widma FT-IR dla szkieł ołowiowo-boranowych i ołowiowo-germanianowych.

W badanych układach jest widoczne pasmo w zakresie spektralnym $400 \div 600 \text{ cm}^{-1}$ odpowiedzialne za drganie między atomem ołowiu a tlenem w grupie PbO_4 . W szklach ołowiowo-germanianowych główne pasmo występujące przy 800 cm^{-1} odpowiada za drganie rozciągające w grupie GeO_4 [74] i jest przesunięte w stronę mniejszych częstości, w porównaniu do szkła germanianowego (860 cm^{-1}). W układzie ołowiowo-boranowym szereg widocznych pasm [75] w zakresie $550 \div 1600 \text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom, które pochodzą od grup boranowych. Stwierdzono współistnienie grup BO_3 i BO_4 w badanym szkłe. W zakresie $650 \div 700 \text{ cm}^{-1}$ i $1250 \div 1500 \text{ cm}^{-1}$ obserwuje się pasma, które odpowiadają odpowiednio za drgania zginające i rozciągające B-O w grupie BO_3 , natomiast pasma występujące w zakresie $850 \div 1050 \text{ cm}^{-1}$ przypisuje się drganiom rozciągającym B-O w grupie BO_4 . W tym samym kierunku zmieniają się położenia pasm o największej częstości na widmie Ramana, to jest dla układu $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ - 1320 cm^{-1} [76], dla układu PbO-GeO_2 - 770 cm^{-1} [77], co oznacza redukcję drgań własnych matrycy. Energia fononowa szkieł zmniejsza się w kierunku $\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{GeO}_2$, co ma niezwykle istotny wpływ na ich właściwości spektroskopowe. Wprowadzenie halogenków ołowiu PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) do szkieł tlenkowych powoduje nieznaczne przesunięcie położenia tych pasm w kierunku mniejszych częstości, tym samym obniżając bardziej energię fononową danego układu. Przetestowano to na dwóch badanych układach szklistych opartych na bazie metali ciężkich: ołowiowo-germanianowym oraz ołowiowo-boranowym. Rysunek 71 przedstawia widma FT-IR zarejestrowane w zakresie, w którym występują pasma o największej częstości odpowiadające za drgania grup GeO_4 i GeO_6 (po lewej) oraz drgania rozciągające w grupie BO_3 (po prawej). Na rysunku 72 przedstawiono widma Ramana dla układów na bazie PbO-GeO_2 i $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$. Położenia tych pasm odpowiadają wartościom energii

fononowej matrycy. W obydwu przypadkach na widmach FT-IR i Ramana obserwuje się przesunięcie pasma w stronę mniejszych częstotliwości w kierunku $O \rightarrow Cl \rightarrow F$. Nie są to jednak znaczące zmiany mogące mieć wpływ na poprawę procesów konwersji w górę w szklach ołowiowo-boranowych. Nie mniej jednak relacja intensywności emisji pasma zielonego związanego z przejściem $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ do intensywności pasma czerwonego związanego z przejściem $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ Er^{3+} zależy od obecności halogenku ołowiu PbX_2 ($X = F, Cl$) w składzie szkła, jak i zastosowanej obróbki cieplnej, co wykazały badania przeprowadzone dla szkieł ołowiowo-germanianowych.

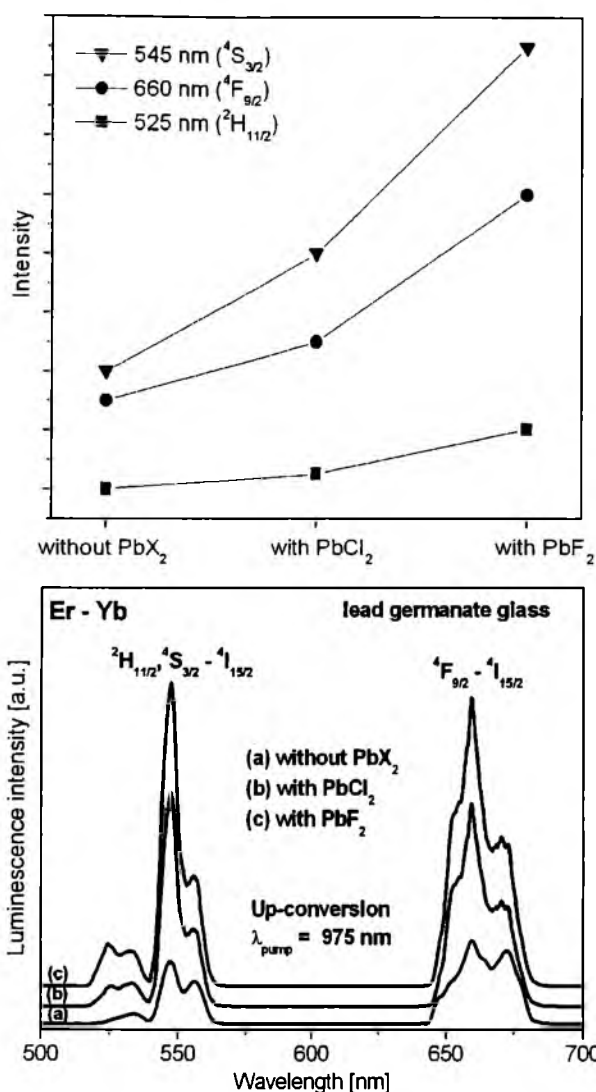


Rys. 71. Widma FT-IR dla badanych szkieł w obecności PbX_2 ($X = Cl, F$).

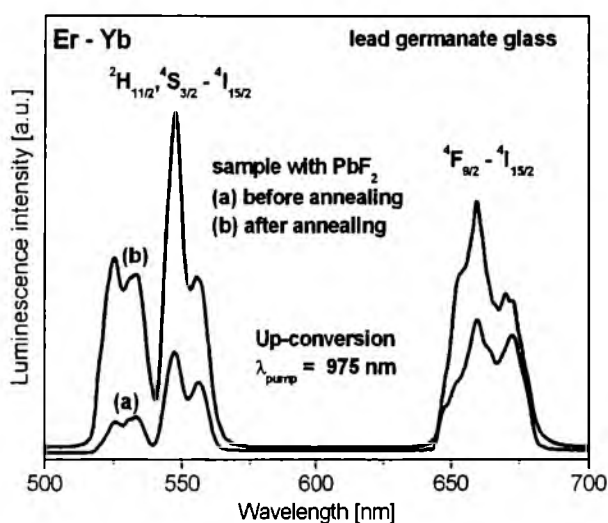


Rys. 72. Widma Ramana dla badanych szkieł w obecności PbX_2 ($X = Cl, F$).

Rysunek 73 przedstawia widma konwersji w górę otrzymane dla jonów Er^{3+} w szklach tlenkowo-halogenkowych podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} oraz zależność wzajemnych relacji intensywności przejść ze stanów $^2H_{11/2}$ (525 nm), $^4S_{3/2}$ (545 nm) i $^4F_{9/2}$ (660 nm) jonów Er^{3+} w funkcji PbX_2 ($X = F, Cl$). Wprowadzenie halogenku ołowiu do tlenkowego szkła ołowiowo-germanianowego zwiększa intensywność przejść emisyjnych jonów Er^{3+} . Największe zmiany intensywności emisji związanej głównie z przejściami przy długości fali 545 nm ($^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$) i 660 nm ($^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$) wykazują układy zawierające PbF_2 .



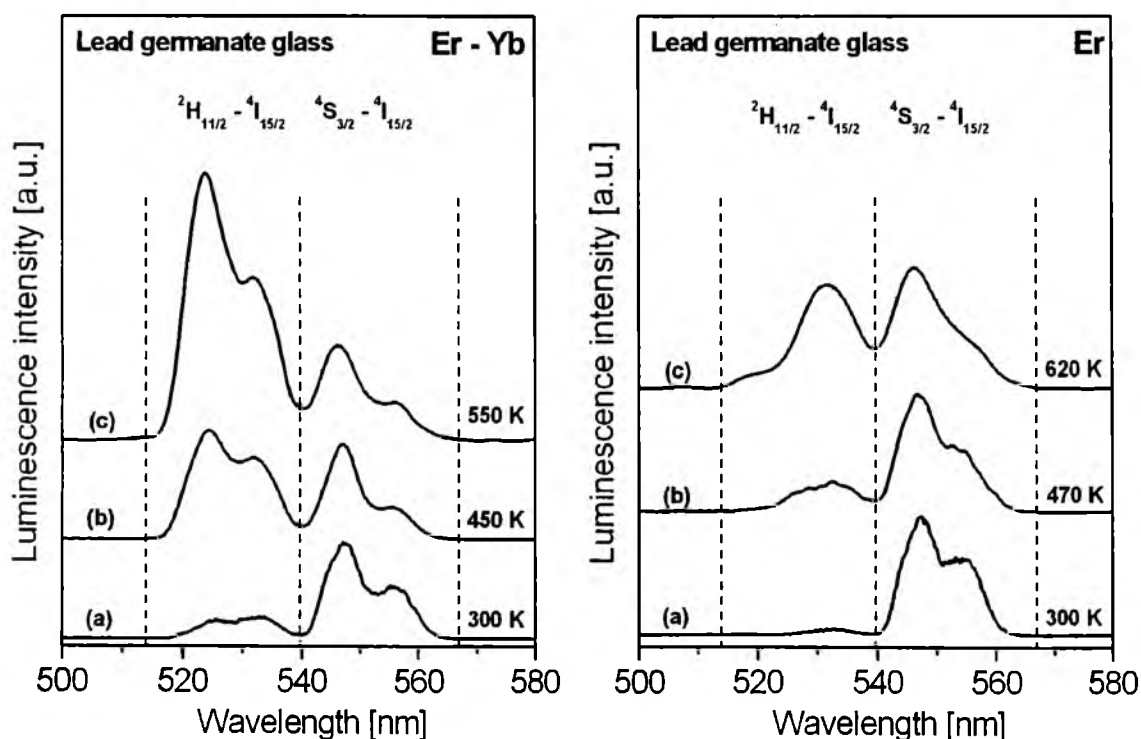
Rys. 73. Widma konwersji w górę dla szkieł tlenkowo-halogenkowych domieszkowanych podwójnie jonami Er³⁺ i Yb³⁺.



Rys. 74. Widma konwersji w górę dla szkieł tlenkowo-fluorkowych domieszkowanych podwójnie jonami Er³⁺ i Yb³⁺ przed i po wygrzewaniu.

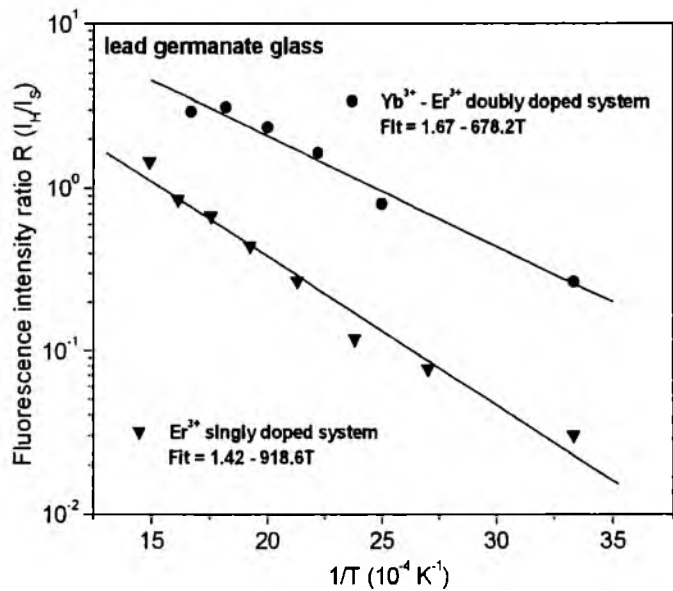
Rysunek 74 przedstawia widma konwersji w górę dla tlenkowo-fluorkowych szkieł ołowiowo-germanianowych aktywowanych Er^{3+} i Yb^{3+} przed i po wygrzewaniu. Obróbka cieplna tych szkieł, przeprowadzona w kontrolowanych warunkach temperatury i czasu wygrzewania, przyczyniła się do powstania układów, w których stwierdzono obecność kryształów fluorku ołowiu $\beta\text{-PbF}_2$ o strukturze regularnej. Przejście z układu szklistego do układu typu szkło-ceramika powoduje częściowe uporządkowanie struktury bliskiego zasięgu wokół domieszki optycznie aktywnej. Zawężenie linii spektralnej i wzrost jej intensywności jest konsekwencją spektroskopową tej przemiany i wynikiem częściowej obecności domieszki optycznie aktywnej w fazie krystalicznej $\beta\text{-PbF}_2$.

Podobnie jak dla układów pojedynczo aktywowanych jonami Er^{3+} , określono wpływ temperatury badanej próbki na relację intensywności przejść $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ oraz $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ w szklach ołowiowo-germanianowych domieszkowanych podwójnie jonami Er^{3+} i Yb^{3+} . Rysunek 75 przedstawia widma emisji tych szkieł zarejestrowane w zakresie 500-580 nm. W celu porównania przedstawiono również widma dla tego samego układu zawierającego jedynie jony Er^{3+} . Obserwowane zmiany relacji intensywności dwóch charakterystycznych pasm są zdecydowanie większe w układzie podwójnie aktywowanym jonami Er^{3+} i Yb^{3+} .

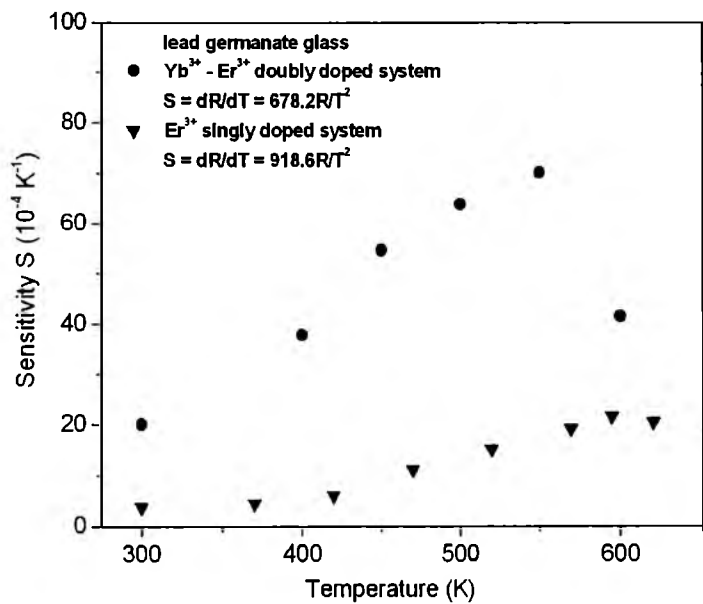


Rys. 75. Widma konwersji promieniowania podczerwonego na światło zielone w szklach ołowiowo-germanianowych podwójnie aktywowanych Er^{3+} i Yb^{3+} w funkcji temperatury. Dla porównania pokazano również widma dla układu zawierającego jedynie jony Er^{3+} .

Na podstawie widm emisji wyznaczono współczynnik intensywności fluorescencji R za pomocą równania (1) oraz parametr S z zależności (3) w funkcji temperatury. Na rysunku 76 przedstawiono zależność współczynnika R od odwrotności temperatury. Dopasowano krzywą teoretyczną o nachyleniu 678.2 dla szkła ołowiowo-germanianowego podwójnie aktywowanego jonami Er^{3+} i Yb^{3+} . Nachylenie to różni się od wartości otrzymanych wcześniej dla szkielek pojedynczo aktywowanych jonami Er^{3+} . Zależność parametru S od temperatury dla szkła ołowiowo-germanianowego podwójnie aktywowanego Er^{3+} i Yb^{3+} przedstawiono na rysunku 77. Dla porównania zamieszczono również zależność dla układu zawierającego jedynie jony Er^{3+} . Szczegółowe dane zamieszczono również w Tabeli 12.



Rys. 76. Zależność współczynnika R od odwrotności temperatury.



Rys. 77. Zależność parametru S od temperatury.

Tabela 12. Wartości parametrów R i S w funkcji temperatury dla szkieł PbO-Ga₂O₃-GeO₂ podwójnie domieszkowanych jonami Er³⁺ i Yb³⁺.

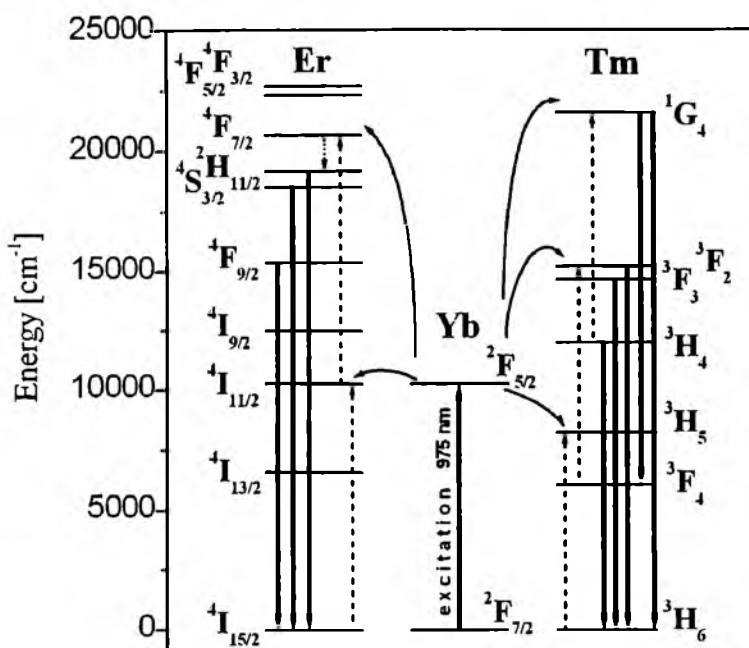
T [K]	1/T [10 ⁻⁴ K ⁻¹]	R (I _H /I _S)	S [10 ⁻⁴ K ⁻¹]
300	33.33	0.266	20.0
400	25.00	0.796	33.8
450	22.22	1.629	54.6
500	20.00	2.351	63.8
550	18.18	3.120	70.0
600	16.67	2.330	41.5

Analizując szkła ołowiowo-germanianowe pojedynczo (Er³⁺) i podwójnie (Er³⁺ - Yb³⁺) domieszkowane lantanowcami można jednoznacznie stwierdzić, że prędkość zmiany współczynnika R z temperaturą jest zdecydowanie większa dla układu zawierającego jony Er³⁺ i Yb³⁺. Konsekwencją tego jest bardzo duży parametr S, który osiąga największą wartość 70x10⁻⁴K⁻¹ w temperaturze 550 K. Otrzymana czułość temperaturowa S dla szkła PbO-Ga₂O₃-GeO₂ zawierającego jony Er³⁺ i Yb³⁺ przewyższa wartości uzyskane wcześniej dla różnych układów szkieł. Jest porównywalna do wartości otrzymanych dla niektórych nanokryształów i należy do jednej z najwyższych znanych z literatury (Tabela 13). Przeprowadzono również badania szkieł potrójnie domieszkowanych Er³⁺ - Yb³⁺ - Tm³⁺ w funkcji temperatury. Otrzymano wyniki zbliżone do wartości, jakie uzyskano dla szkieł pojedynczo aktywowanych Er³⁺. Omówione w dalszej części szkła potrójnie aktywowane jonami lantanowców są jednak ciekawe z innego punktu widzenia.

Tabela 13. Wartości maksymalnej czułości S_{MAX} uzyskane dla różnych materiałów.

Ln ³⁺	matryca	S _{MAX} (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	T (K)	Zakres temp. (K)	Odkryty literatury
Er ³⁺	Szko siarczkowe	102	493	293-493	78
Er ³⁺ -Yb ³⁺	Er-Mo:Yb ₂ Ti ₂ O ₇ (nano)	74	340	290-610	79
Er ³⁺ -Yb ³⁺	Szko PbO-Ga ₂ O ₃ -GeO ₂	70	550	300-600	Rozprawa
Er ³⁺	Nanokryształy ZnO	62	443	273-573	80
Er ³⁺	Szko fluorotellurynowe	54	547	300-550	81
Er ³⁺ -Yb ³⁺	Szko siarczkowe	52	493	293-493	78
Er ³⁺	Szko fluorindowe	52	450	298-450	82
Er ³⁺ -Yb ³⁺	Nanocząstki Al ₂ O ₃	51	491	295-973	83
Er ³⁺ -Yb ³⁺	Szko krzemianowe	33	296	296-723	71
Er ³⁺	Szko PbO-Ga ₂ O ₃ -SiO ₂	26.4	590	300-630	Rozprawa
Er ³⁺	Szko krzemianowe	23	296	296-673	70
Er ³⁺	Szko PbO-Ga ₂ O ₃ -GeO ₂	20.4	620	300-620	Rozprawa
Er ³⁺	Szko-ceramika PLZT	19	556	300-610	84
Er ³⁺	Szko fluorocykonowe	6	300	100-300	85

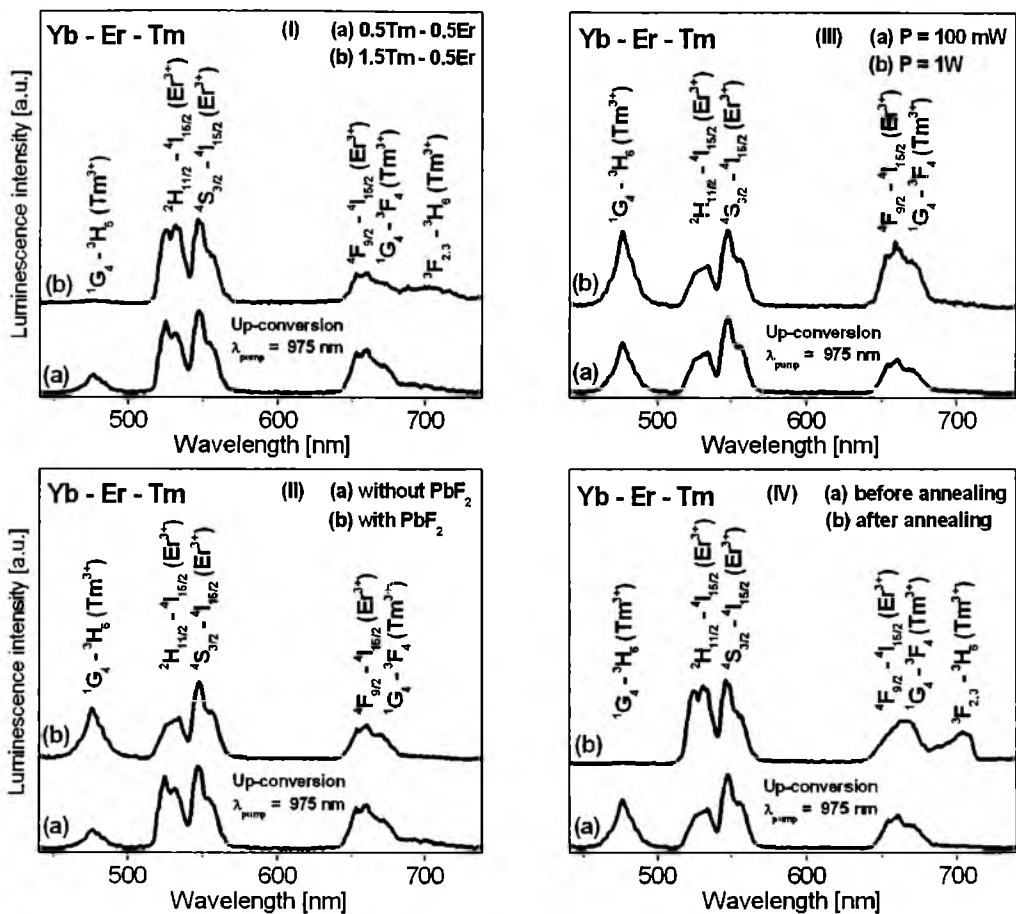
Konwersja promieniowania podczerwonego na światło widzialne jest obok emisji w zakresie bliskiej podczerwieni drugim równocześnie zachodzącym procesem w układach potrójnie domieszkowanych jonami Yb^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} . Jak wspomniano wcześniej, układy podwójnie aktywowane jonami Er^{3+} i Yb^{3+} odpowiadają za emisję światła zielonego (przejście $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$) oraz czerwonego (przejście $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$). Układy domieszkowane podwójnie jonami Tm^{3+} i Yb^{3+} odpowiadają głównie za emisję światła niebieskiego związaną z przejściem $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}). Podczas wzbudzenia diodą laserową emitującą promieniowanie o długości fali 975 nm, zostaje obsadzony poziom $^2\text{F}_{5/2}$ jonów Yb^{3+} . W pierwszym etapie energia wzbudzenia zostaje przekazana w sposób nierezonansowy do poziomu $^3\text{H}_5$ jonów Tm^{3+} , a następnie na drodze niepromienistej z poziomu $^3\text{H}_5$ do poziomu $^3\text{F}_4$ ze względu na małą przerwę energetyczną występującą między tymi stanami. W drugim etapie zostają obsadzone blisko siebie leżące poziomy $^3\text{F}_{2,3}$ jonów Tm^{3+} . Odległość między stanami $^3\text{F}_{2,3}$ a stanem niżej leżącym $^3\text{H}_4$ jest na tyle mała, aby doprowadzić do niepromienistego przekazania energii wzbudzenia i obsadzenia poziomu $^3\text{H}_4$ jonów Tm^{3+} . W trzecim etapie zostaje obsadzony stan $^1\text{G}_4$, z którego obserwuje się przejścia emisyjne (niebieskie) do stanu podstawowego $^3\text{H}_6$ Tm^{3+} . W przeciwieństwie do układu $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, logarytmiczna zależność intensywności luminescencji od mocy wzbudzenia dla przejścia niebieskiego $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ Tm^{3+} potwierdza 3-stopniowy mechanizm tego procesu. Współczynnik nachylenia prostej wynosi 3.04 [86]. W przypadku, gdy stężenie jonów Tm^{3+} jest relatywnie wysokie, obserwuje się przejścia emisyjne z niżej leżących stanów $^3\text{F}_{2,3}$ i $^3\text{H}_4$ obsadzonych na drodze relaksacji krzyżowej. Przejścia emisyjnego $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ jonów Tm^{3+} podczas wzbudzenia Yb^{3+} nie obserwuje się w szklach ołowiowo-boranowych ze względu na silne drgania między atomami boru i tlenu. Zachodzi jedynie dwustopniowa konwersja w górę. Dowodem jest obecność pasma emisji przy około 800 nm, związanego z przejściem $^3\text{H}_4 - ^3\text{H}_6$ jonów Tm^{3+} [42]. Reasumując, układy podwójnie aktywowane jonami lantanowców odpowiadają za emisję światła czerwonego i zielonego ($\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$) oraz niebieskiego ($\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$). Nałożenie się tych trzech podstawowych barw umożliwia uzyskanie światła białego, dlatego układy potrójnie aktywowane jonami $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ wykazujące pasma luminescencyjne w zakresie czerwonym ($^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+}), zielonym ($^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+}) i niebieskim ($^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ Tm^{3+}) są ważne w technologii RGB (*Red-Green-Blue*). Ostatnie z omawianych zagadnień w tym rozdziale dotyczy właśnie tych układów, które są interesujące dla optoelektroniki przede wszystkim ze względu na możliwość generacji światła białego [87]. Omówione powyżej przejścia są przedstawione na rysunku 78.



Rys. 78. Schemat poziomów energetycznych jonów Yb^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} .

Przeprowadzono badania szkieł na bazie $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ i $\text{PbF}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ aktywowanych potrójnie jonami lantanowców. Zarejestrowano widma emisji w zakresie widzialnym, które odpowiadają przejściom z poziomów wzbudzonych jonów Er^{3+} i Tm^{3+} podczas wzbudzenia jonów Yb^{3+} diodą laserową przy 975 nm. Rysunek 79 przedstawia konwersję w górę szkła ołowiowo-germanianowego domieszkowanego potrójnie jonami Yb^{3+} - Er^{3+} - Tm^{3+} w funkcji stężenia aktywatora Tm^{3+} (I), fluorku ołowiu (II), mocy pompowania (wzbudzenia) ośrodka (III) i obróbki cieplnej (IV). Na widmach emisyjnych zarejestrowanych w zakresie światła widzialnego widoczne są pasma przy długości fali 480 nm, 525 nm, 545 nm, 660 nm, 670 nm i 700 nm, które odpowiadają następującym przejściom: $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^1\text{G}_4 - ^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) i $^3\text{F}_{2,3} - ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}). Nie należy zapominać o relatywnie intensywnym przejściu $^3\text{H}_4 - ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}) położonym w zakresie bliskiej podczerwieni przy 800 nm.

Najważniejsze pasma emisyjne ze względu na możliwość generowania światła białego w układzie potrójnie aktywowanym jonami $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ [87], są położone w zakresie niebieskim ($^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ Tm^{3+}), zielonym ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+}) oraz czerwonym ($^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+} i $^1\text{G}_4 - ^3\text{F}_4$ Tm^{3+}). Aby otrzymać generację światła białego musi być spełniony warunek odpowiednich wzajemnych relacji intensywności luminescencji pasma niebieskiego, zielonego i czerwonego, wynikający z diagramu chromatyczności CIE (*Commission International de l'Eclairage 1931 chromaticity color diagram*).



Rys. 79. Widma konwersji w górę układu ołowiowo-germanianowego aktywowanego jonami Yb^{3+} - Er^{3+} - Tm^{3+} w funkcji stężenia aktywatora Tm^{3+} (I), fluorku ołowiu (II), mocy pompowania (wzbudzenia) ośrodka (III) i obróbki cieplnej (IV).

Dane literaturowe wskazują, że odpowiednia intensywność linii niebieskiej w układzie potrójnym Yb^{3+} - Er^{3+} - Tm^{3+} jest kluczowym i krytycznym parametrem w uzyskaniu generacji światła białego. Otrzymane wyniki badań potwierdzają powyższą hipotezę.

W układach tlenkowych na bazie $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ pasmo położone przy 480 nm, odpowiadające przejściu $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}) jest zbyt mało intensywne, aby otrzymać białą emisję. Zwiększenie stężenia aktywatora (Tm^{3+}) powoduje zmniejszenie intensywności pasma niebieskiego, przy równoczesnym pojawieniu się pasma przy długości fali 700 nm, które odpowiada przejściom $^3\text{F}_{2,3} - ^3\text{H}_6$ jonów Tm^{3+} (I). Przyczyną tego są procesy relaksacji krzyżowej, które skutecznie prowadzą do depopulacji stanu $^1\text{G}_4$ i obsadzenia stanów $^3\text{F}_{2,3}$ jonów Tm^{3+} . W celu zwiększenia intensywności tego pasma tlenek ołowiu został częściowo lub całkowicie zastąpiony przez PbX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}$) w składzie szkła. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla próbek szkieł zawierających PbF_2 . Wprowadzenie fluorku ołowiu do matrycy tlenkowej wpływa na wzrost intensywności przejść z poziomu wzbudzonego $^1\text{G}_4$ jonów Tm^{3+} (II). Otrzymane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi.

Wzrost intensywności emisji zaobserwowano dla szkieł tellurowych aktywowanych jonami Yb^{3+} - Tm^{3+} [88, 89], a także Yb^{3+} - Er^{3+} [90, 91] w obecności halogenku ołowiu PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$). Intensywność pasma emisyjnego $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}) zwiększa się jeszcze bardziej ze zwiększeniem mocy diody laserowej podczas wzbudzania jonów Yb^{3+} (III). Podobną zależność zaobserwowano dla wieloskładnikowych szkieł tlenkowo-fluorkowych na bazie $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2\text{-ZnF}_2\text{-PbF}_2$ zawierających Yb^{3+} - Er^{3+} - Tm^{3+} [92]. Całkowicie odmienną sytuację obserwuje się podczas procesu wygrzewania tych układów. Obróbka cieplna nie sprzyja zwiększeniu intensywności pasma niebieskiego (IV). Przejście ze stanu szklistego w stan szklano-ceramiczny powoduje zanik pasma emisyjnego $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}) i pojawienie się pasma przy 700 nm związanego z przejściem $^3\text{F}_{2,3} - ^3\text{H}_6$ jonów Tm^{3+} . Fakt ten tłumaczy się obecnością jonów Tm^{3+} w nanokryształach $\beta\text{-PbF}_2$, zmniejszeniem odległości między nimi w fazie krystalicznej i tym samym zwiększeniem oddziaływań aktywator-aktywator, które prowadzą do depopulacji poziomu $^1\text{G}_4$ z jednoczesnym obsadzeniem niżej leżących poziomów $^3\text{F}_{2,3}$ na drodze relaksacji krzyżowej [93]. Konsekwencją spektroskopową tych procesów jest depopulacja stanu $^1\text{G}_4$ i obsadzenie poziomów $^3\text{F}_{2,3}$, z których następują przejścia luminescencyjne do poziomu podstawowego $^3\text{H}_6$ jonów Tm^{3+} .

Badania jednoznacznie wykazały zależność intensywności pasm luminescencyjnych jonów lantanowców od stężenia aktywatorów Er^{3+} i Tm^{3+} i wzajemnych relacji stosunków molowych $\text{Er}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$, obecności PbF_2 i jego stężenia w składzie szkła, mocy pompowania (wzbudzenia) ośrodka i obróbki cieplnej wyjściowych szkieł, które są szczególnie istotne dla układów potrójnie aktywowanych jonami lantanowców ze względu na możliwość uzyskania generacji światła białego. Umożliwia to odpowiednia wzajemna relacja intensywności pasm luminescencji w zakresie niebieskim ($^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$ Tm^{3+}), zielonym ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+}) oraz czerwonym ($^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+} i $^1\text{G}_4 - ^3\text{F}_4$ Tm^{3+}). Wyniki badań spektroskopowych sugerują potencjalną możliwość generowania światła białego na drodze procesów konwersji w górę. Stwarza to nowe możliwości badawcze i otwiera niezwykle interesujący rozdział badań.

5. Podsumowanie i wnioski

Zsyntezowano wybrane szkła nieorganiczne domieszkowane pojedynczo jonami Er^{3+} , podwójnie jonami Er^{3+} i Yb^{3+} oraz potrójnie jonami Er^{3+} , Yb^{3+} i Tm^{3+} . Zarejestrowano widma emisyjne w zakresie bliskiej podczerwieni oraz procesy konwersji promieniowania podczerwonego na światło widzialne. Określono szereg parametrów spektroskopowych, między innymi czas życia luminescencji oraz szerokość połówkową pasma emisyjnego.

Luminescencja w zakresie bliskiej podczerwieni

1. Zastąpienie tlenku ołowiu przez halogenek ołowiu PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) w szklach boranowych spowodowało wydłużenie czasów życia jonów Er^{3+} oraz redukcję szerokości pasma emisyjnego w kierunku $\text{Br} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{F}$. Całkowite zastąpienie PbO przez PbF_2 pozwoliło dwukrotnie wydłużyć czas życia stanu $^4\text{I}_{13/2}$ z 400 μs do 820 μs , jednocześnie powodując zawężenie pasma spektralnego $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ od 100 nm do 52 nm.

2. Szerokość połówkowa pasma wzrasta ze wzrostem udziału metalu ciężkiego w składzie szkła w kierunku: $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (50 nm) \rightarrow $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (70.5 nm) \rightarrow $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (87.5 nm). Analiza zaniku luminescencji wykazała, że czas życia jonów Er^{3+} wzrasta ze wzrostem udziału tlenku metalu ciężkiego w kierunku: $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (0.52 ms) \rightarrow $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (1.85 ms) \rightarrow $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (3.7 ms) \rightarrow $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (3.9 ms). Wybór matrycy szklistej jest zatem kompromisem między szerokością pasma spektralnego a czasem życia luminescencji aktywatora.

Konwersja promieniowania podczerwonego na światło widzialne

3. Proces konwersji w górę, prowadzący do emisji światła zielonego i/lub czerwonego zaobserwowano jedynie dla szkieł na bazie metali ciężkich: $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ oraz $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$. Obserwowane pasma luminescencji przy 550 nm, 670 nm i 800 nm odpowiadają przejściom: $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ i $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ jonów Er^{3+} . Zaproponowano 2-fotonowy mechanizm konwersji w górę.

4. Badania przeprowadzone dla układów podwójnie aktywowanych jonami Er^{3+} i Yb^{3+} potwierdziły rezultaty otrzymane dla układów pojedynczo aktywowanych jonami Er^{3+} .

5. W przeciwieństwie do szkieł pojedynczo (Er^{3+}) i potrójnie ($\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$) aktywowanych jonami lantanowców, układ podwójnie domieszkowany jonami Er^{3+} i Yb^{3+} jest obiecujący do optycznych czujników temperatury.

6. Generacja światła białego jest możliwa w układach potrójnie domieszkowanych jonami $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ i ściśle zależy od matrycy szklistej, stężeń aktywatorów, obecności halogenków metali ciężkich oraz mocy wzbudzenia ośrodka. Wyrzewanie szkieł wpływa niekorzystnie na ten proces. Dalsza optymalizacja układów pod kątem generacji światła białego otwiera nowy interesujący obszar badań.

6. Literatura

- [1] G.C. Thomas, B.I. Shraiman, P.F. Glodis, M.J. Stephen, "Towards the clarity limit in optical fibre", *Nature* 404 (2000) 262
- [2] E. Desurvire, *Erbium-doped Fibre Amplifiers: Materials, Devices and Applications* (Wiley, New York, 1994)
- [3] P.C. Becker, N.A. Olsson, J.R. Simpson, *Erbium-doped Fibre Amplifiers: Fundamentals and Technology* (Academic, San Diego, 1999)
- [4] S. Sudo (Ed.), *Optical Fibre Amplifiers: Materials, Devices, and Applications* (Artech House Inc., Boston, 1997)
- [5] A. Mori, Y. Ohishi, S. Sudo, "Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier", *Electron. Lett.* 33 (1997) 863
- [6] A. Mori, T. Sakamoto, K. Kobayashi, K. Ishikano, K. Oikawa, K. Hoshino, T. Kanamori, Y. Ohishi, H. Shimizu, "1.58 μm broad-band erbium-doped tellurite fibre amplifier", *J. Lightwave Technol.* 20 (2002) 794
- [7] P.C. Becker, *Erbium-doped fiber amplifiers: Fundamentals and technology*, (1997)
- [8] Q.Y. Zhang, et al. *J. of Quant. Spectr. & Rad. Transfer* 98 (2006) 174
- [9] A.J. Kenyon, et al. *Prog. Quant. Electron.* 26 (2002) 231
- [10] D. Dorosz, *Aktywne światłowodowy specjalne*, *Ceramika* 110 (2010)
- [11] D. R. Macfarlane, *Ceram. Inter.* 22 (1996) 535
- [12] D. Dorosz, Szkła zawierające tlenki metali ciężkich modyfikowane wybranymi lantanowcami, praca doktorska, AGH Kraków
- [13] M. Malinowski, *Lasery światłowodowe*, Ofic. Wyd., Polit. Warsz., Warszawa, 2003.
- [14] A. Amarnath Reddy et al. *J. Alloys Compd.*, (2011) 4049
- [15] Y. G. Choi et al. *J. Non-Cryst. Solids* 217 (1997) 199
- [16] W.A. Pisarski, *J. Mol. Struct.* 744-747 (2005) 473
- [17] Y. Chen, Y. Huang, M. Huang, R. Chen, Z. Luo, *Opt.. Mater.* 25 (2004) 271
- [18] M. J. Dejneka, *J. Non-Cryst. Solids* 239 (1998) 149
- [19] S. Shaoxiong, et.al, *Opt.Mater.* 25 (2004) 321
- [20] A.F. Wells, et al. *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1962
- [21] W.J. Miniscalco, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker 1993
- [22] X. Shiquing, et al. *J. Lumin.* 109 (2004) 187
- [23] R. Naccache, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2207
- [24] A. Cherif, et al. *Optica Applicata*, XL (2010) 110
- [25] A. Szwedowski, *Materialoznawstwo optyczne i optoelektroniczne*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne (1997)
- [26] J. Żmojda, D. Dorosz, *Photonics Letters Of Poland* 2 (2010) 76
- [27] X. P. Jiang, et al. *J. Appl. Phys.* 105 (2009)
- [28] J. del-Castillo, et al. *Opt. Mater.* 32 (2009) 104
- [29] R. Balda, et al. *Opt. Mater.* 25 (2004) 160
- [30] Y. Gao, et al. *Spectrochim. Acta Part A* 61 (2005) 1259
- [31] Q.Y. Zhang, et al. *J. Quant. Spectr. & Rad. Transfer* 98 (2006) 167
- [32] D. Chen, Y. Wang, K. Zheng, T. Guo, Y. Yu, P. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 251903
- [33] W. Lu, X. Ma, H. Zhou, G. Chen, J. Li, Z. Zhu, Z. You, Ch. Tu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) , 15071
- [34] Ch. Cao, W. Qin, J. Zhang, Y. Wang, G. Wang, G. Wei, P. Zhu, L. Wang, L. Jin, *Optics Commun.* 281 (2008) 1716
- [35] S. Zeng, G. Ren, Q. Yang, *J. Alloys Compd.* 493 (2010) 476
- [36] J. Ding, Q. Zhang, J. Cheng, X. Liu, G. Linb, J. Qiu, D. Chen, *J. Alloys Compd.* 495 (2010) 205

- [37] N. Rakov, G.S. Maciel, R.B. Guimarães, I.C.S. Carvalho, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 199
- [38] V.K. Tikhomirov, K. Driesen, C. Görller-Walrand, M. Mortier, *Opt. Express* 15 (2007) 9535
- [39] V.K. Tikhomirov, K. Driesen, C. Görller-Walrand, M. Mortier, *Mater. Sci. Eng. B* 146 (2008) 66
- [40] A. Santana-Alonso, J. Méndez-Ramos, A.C. Yanes, J. del-Castillo, V.D. Rodríguez, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 699
- [41] G. Glaspell, J. Anderson, J.R. Wilkins, and M.S. El-Shall, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11527
- [42] J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, W.A. Pisarski *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 226
- [43] S. Xu,, H. Ma, D. Fang, Z. Zhang, Z. Jiang, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3066
- [44] L.R.P. Kassab, L.C. Courrol, R. Seragioli, N.U. Wetter, S.H. Tatum, L. Gomes, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 94
- [45] W.A. Pisarski, J. Pisarska, W. Ryba-Romanowski, *Chem. Phys. Lett.* 380 (2003) 604
- [46] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *Chem. Phys. Lett.* 472 (2009) 217
- [47] L.M. Fortes, L.F. Santos, M.C. Gonçalves, R.M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* 324 (2003) 150
- [48] L.A. Bueno, Y. Messaddeq, F.A. Filho, S.J.L. Ribeiro, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3804
- [49] L. Lin, G. Ren, M. Chen, Y. Liu, Q.B. Yang, *Opt. Mater.* 31 (2009) 1439
- [50] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *J. Lumin.* 131 (2011) 649
- [51] J. Pisarska, W.A. Pisarski, *Phys. Chem. Glasses B* 50 (2009) 189
- [52] J. Pisarska, R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, Ł. Grobelny, W.A. Pisarski, *Opt. Appl. XL* (2010) 351
- [53] A.S. Gouveia-Neto, E.B. da Costa, L.A. Bueno, S.J.L. Ribeiro, *J. Alloys Compd.* 375 (2004) 224
- [54] W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, B. Klimesz, M. Żelechower, *J. Non-Cryst. Solids* 345&346 (2004) 391
- [55] W.A. Pisarski, J. Pisarska: Patent P-381403 (2012)
- [56] W.A. Pisarski, Ł. Grobelny, J. Pisarska, R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *Laser Phys.* 20 (2010) 649
- [57] W.A. Pisarski, J. Pisarska, M. Mączka, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, T. Goryczka, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *Spectrochim. Acta A* 79 (2011) 696
- [58] J. Wang, X. Qiao, X. Fan, M. Wang, *Physica B* 353 (2004) 242
- [59] J. Pisarska, L. Żur, W.A. Pisarski, *J. Mol. Struct.* 993 (2011) 160
- [60] Ł. Grobelny, J. Pisarska, W.A. Pisarski, *Proc. SPIE* 8010 (2011) 80100O1-5
- [61] W.A. Pisarski, Ł. Grobelny, J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 8088
- [62] J. Pisarska, Ł. Grobelny, J. Janek, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, “NIR luminescence at 1800 nm and up-conversion processes in lead germanate glasses co-doped with Yb³⁺ and Tm³⁺”, *International Conference on F Elements (ICFE 2012)*, Udine, Italy.
- [63] M. Ajroud, M. Haouari, H. Ben Ouada, H. Ma`aref, A. Brenier, B. Champagnon, *Mater. Sci. Eng. C* 26 (2006) 523
- [64] F. Xu, R. Serna, M. Jiménez de Castro, J.M. Fernández Navarro, Z. Xiao, *Appl. Phys. B* 99 (2010) 263

- [65] D.M. Shi, Q.Qian, *Physica B* 405 (2010) 2503
- [66] B. Zhou, E.Y.B. Pun, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 285404
- [67] [38] F. Auzel, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139
- [68] W.A. Pisarski, J. Pisarska, Ł. Grobelny, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *Proc. SPIE* 8001 (2011) 8001012L
- [69] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, Ł. Grobelny, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, *Opt. Mater.* 31 (2009) 1781
- [70] Ch. Li, B. Dong, Ch. Ming, M. Lei, *Sensors* 7 (2007) 426
- [71] Ch. Li, B. Dong, S. Li, Ch. Song, *Chem. Phys. Letters* 443 (2007) 426
- [72] S. Xu, D. Fang, Z. Zhang, Z. Jiang, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2159
- [73] L.R.P. Kassab, L.C. Courrol, N.U. Wetter, L. Gomes, V.L.R. Salvador, A.S. Morais, *J. Alloys Compd.* 344 (2002) 264
- [74] S. Rada, E. Culea, M. Rada, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 1277
- [75] W.A. Pisarski, T. Goryczka, B. Wodecka-Duś, M. Płońska, J. Pisarska, *Mater. Sci. Eng. B* 122 (2005) 94
- [76] W.A. Pisarski, J. Pisarska, G. Dominiak-Dzik, M. Mączka, W. Ryba-Romanowski, *J. Phys. Chem. Solids*, 67 (2006) 2452
- [77] Z. Pan, S.H. Morgan, *J. Non-Cryst. Solids* 210 (1997) 130
- [78] P.V. dos Santos, M.T. de Araujo, A.S. Gouveia-Neto, J.A. Medeiros Neto, A.S.B. Sombra, *IEEE J. Quant. Electron.* 35 (1999) 395.
- [79] B.S. Cao, Y.Y. He, Z.Q. Feng, Y.S. Li, B. Dong, *Sens. Actuators B* 159 (2011) 8
- [80] X. Wang, X. Kong, Y. Yu, Y. Sun, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15119
- [81] S.F. Leon-Luis, U.R. Rodriguez-Mendoza, E. Lalla, V. Lavin, *Sens. Actuators B* 158 (2011) 208
- [82] G.S. Maciel, L. de, S. Menezes, A.S.L. Gomes, B. Cid, Y. de Araujo, A. Messaddeq, M.A. Florez, Aegerter, *IEEE Photonics Technology Letters* 7 (1995) 1474
- [83] B. Dong, D.P. Liu, X.J. Wang, T. Yang, S.M. Miao, C.R. Li, *Appl. Phys. Letters* 90 (2007) 181117
- [84] A.S.S. de Camargo, J.F. Possatto, L.A. de, O. Nunes, E.R. Botero, E.R.M. Andreeta, D.García, J.A. Eiras, *Solid State Commun.* 137 (2006) 1.
- [85] Z.P Cai, H.Y. Xu, *Sens. Actuators A* 108 (2003) 187
- [86] Ł. Grobelny, W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, *J. Rare Earths* 29 (2011) 1192
- [87] Y. Liu, W.A. Pisarski, S. Zeng, Ch. Xu, Q.B. Yang, *Optics Express* 17 (2009) 9089
- [88] S. Xua, D. Fang, Z. Zhang, L. Zhang, S. Zhao, Z. Jiang, *Mater. Sci. Eng. B* 122 (2005) 236
- [89] H. Sun, Ch. Yu, Z. Duan, G. Zhou, J. Zhang, L. Hu, Z. Jiang, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 5675
- [90] S. Xu, G. Wang, S. Dai, J. Zhang, L. Hu, Z. Jiang, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3127
- [91] J. Yang, N. Dai, S. Dai, L. Wen, L. Hu, Z. Jiang, *Chem. Phys. Letters* 376 (2003) 671
- [92] J. Mendez-Ramos, V.D. Rodriguez, V.K. Tikhomirov, J. del-Castillo, A.C. Yanes, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 43 (2008) 149
- [93] W. Xu, J. Chen, P. Wang, Z. Zhang, W. Cao, *Optics Letters* 37 (2012) 205

7. Załącznik

7.1. Wykaz opublikowanych prac

- [1] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, **Ł. Grobelny**, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, Erbium - doped oxide and oxyhalide lead borate glasses for near-infrared broadband optical amplifiers, *Chemical Physics Letters* 472 (2009) 217-219
- [2] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, **Ł. Grobelny**, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, Infrared-to-visible conversion luminescence of Er^{3+} ions in lead borate transparent glass-ceramics, *Optical Materials* 31 (2009) 1781-1783
- [3] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, **Ł. Grobelny**, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, Laser Spectroscopy of Rare Earth Ions in Lead Borate Glasses and Transparent Glass-Ceramics, *Laser Physics* 20 (2010) 649-655
- [4] J. Pisarska, R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, **Ł. Grobelny**, W.A. Pisarski, Influence of PbX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) content and thermal treatment of structure and optical properties of lead borate glasses doped with rare earth ions, *Optica Applicata XL* (2010) 351-358
- [5] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, **Ł. Grobelny**, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, Luminescence spectroscopy of rare earth - doped oxychloride lead borate glasses, *Journal of Luminescence* 131 (2011) 649-652
- [6] W.A. Pisarski, J. Pisarska, M. Mączka, **Ł. Grobelny**, T. Goryczka, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, Rare earth-doped lead borate glasses and transparent glass-ceramics: Structure-property relationship, *Spectrochimica Acta Part A* 79 (2011) 696-700
- [7] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, **Ł. Grobelny**, W. Ryba-Romanowski, Near-infrared luminescence and up-conversion processes of lanthanide ions in heavy metal glasses, *Proc. of SPIE* 8001 (2011) 80012L-1
- [8] **Ł. Grobelny**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Excitation energy transfer and optical transitions in heavy metal glasses doubly doped with Yb^{3+} and Er^{3+} , *Proc. of SPIE* 8010 (2011) 80100O-1
- [9] W.A. Pisarski, **Ł. Grobelny**, J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Spectroscopic properties of Yb^{3+} and Er^{3+} ions in heavy metal glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 8088 - 8092
- [10] J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, G. Dominiak-Dzik, **Ł. Grobelny**, W.A. Pisarski, Glass preparation and temperature-induced crystallization in multicomponent $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbX}_2 - \text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) system, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 1228-1231
- [11] **Ł. Grobelny**, W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Up-conversion processes of rare earth ions in heavy metal glasses, *Journal of Rare Earths* 29 (2011) 1192-1194

7.2. Wykaz komunikatów konferencyjnych

- [1] W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, **Ł. Grobelny**, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, Infrared-to-visible conversion luminescence of Er^{3+} ions in lead borate transparent glass-ceramics, The second International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdańsk, July 2008
- [2] W.A. Pisarski, **Ł. Grobelny**, J. Pisarska, R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, Laser spectroscopy of rare earth ions in lead borate glasses and transparent glass-ceramics, 18th International Laser Physics Workshop, Barcelona, Spain, July 2009
- [3] J. Pisarska, R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, T. Goryczka, **Ł. Grobelny**, W.A. Pisarski, Influence of PbX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) content and thermal treatment on structure and optical properties of lead borate glasses doped with rare earth ions, 9th Seminar Porous Glasses – Special Glasses. PGL 2009. Szklarska Poręba, September 2009
- [4] W.A. Pisarski, J. Pisarska, M. Mączka, R. Lisiecki, **Ł. Grobelny**, T. Goryczka, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, Rare earth - doped lead borate glasses and transparent glass-ceramics: structure-property relationship, 10th International Conference on Molecular Spectroscopy, Białka Tatrzańska September 2009
- [5] W.A. Pisarski, J. Pisarska, **Ł. Grobelny**, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Near-infrared luminescence and up-conversion processes of lanthanide ions in heavy metal glasses, International Conference on Applications of Optics and Photonics (AOP'2011), Braga, Portugal, May 2011
- [6] W.A. Pisarski, J. Pisarska, **Ł. Grobelny**, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Influence of PbX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) and glass host on near-infrared luminescence of Er^{3+} , The Second International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), Wrocław, June 2011
- [7] **Ł. Grobelny**, W.A. Pisarski, J. Pisarska, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Up-conversion processes of rare earth ions in heavy metal glasses, The Second International Conference on RARE EARTH MATERIALS (REMAT), Wrocław, June 2011
- [8] W.A. Pisarski, J. Pisarska, **Ł. Grobelny**, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Near-infrared emission and up-conversion processes of rare earth ions in $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3\text{-XO}_2$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) glasses, The THIRD International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdańsk, July 2011
- [9] J. Pisarska, R. Lisiecki, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, **Ł. Grobelny**, W.A. Pisarski, Optical transitions of lanthanide ions in heavy metal glasses, 10th Seminar "Porous Glasses-Special Glasses" PGL'2011, Wrocław, September 2011
- [10] W.A. Pisarski, J. Pisarska, **Ł. Grobelny**, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, Red, green and blue (RGB) up-conversion luminescence of lanthanide ions in heavy metal glasses, XIth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław - Kudowa Zdrój, September 2011

- [11] **Ł. Grobelny**, J. Janek, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Konwersja promieniowania podczerwonego na światło białe w szklach optycznych, VI Seminarium Naukowe "Aktualne problemy chemii analitycznej", 18.05.2012, Katowice
- [12] J. Pisarska, **Ł. Grobelny**, J. Janek, W.A. Pisarski, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, NIR luminescence at 1800 nm and up-conversion processes in lead germanate glasses co-doped with Yb^{3+} and Tm^{3+} , International Conference on F Elements (ICFE 2012), Udine, Italy, August 2012
- [13] J. Janek, **Ł. Grobelny**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Konwersja promieniowania podczerwonego na światło widzialne w szklach optycznych, I Ogólnopolska Konferencja dla studentów i doktorantów „Pomiędzy Naukami Zjazd Fizyków i Chemików”, 5.10.2012, Chorzów
- [14] J. Janek, **Ł. Grobelny**, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Konwersja promieniowania podczerwonego na światło widzialne w szklach i materiałach szklano - ceramicznych domieszkowanych potrójnie jonami Yb^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} , I Ogólnopolskie Forum Chemii Nieorganicznej, 6-8.12.2012, Kraków

